



⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④⑤ Veröffentlichungstag der Patentschrift :
08.06.94 Patentblatt 94/23

⑤① Int. Cl.⁵ : **C07F 17/00, C07F 7/28,
C08F 2/50, G03F 7/027**

②① Anmeldenummer : **90810379.9**

②② Anmeldetag : **23.05.90**

⑤④ Verfahren zur Herstellung von Titanocenen mit o,o'- Difluoraryligen.

③⑩ Priorität : **01.06.89 CH 2053/89**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung :
05.12.90 Patentblatt 90/49

④⑤ Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung :
08.06.94 Patentblatt 94/23

⑧④ Benannte Vertragsstaaten :
BE CH DE FR GB IT LI NL

⑤⑥ Entgegenhaltungen :
**JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMI-
STRY, Band 46, 1972, Lausanne J.H. TEUBEN
& H.J. DE LIEFDE MEIJER "Synthesis and Pro-
perties of Aryldicyclopenta- dienyttitanium (III)
Com- pounds" Seiten 313-321
JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMI-
STRY, Band 74, 1974, Lausanne M.D. RAUSCH
& H.B. GORDON "The Preparation and Pro-
perties of some Alkyl and Aryl Derivatives of
Titanium" Seiten 85-90
JOURNAL OF ORGANOMETALLIC CHEMI-
STRY, Band 4, 1965, Amsterdam C. TAM-
BORSKI
"Pentathoro- phenyl Organometallic Com-
pounds of Group IV Elements" Seiten 446-454**

⑦③ Patentinhaber : **CIBA-GEIGY AG
Klybeckstrasse 141
CH-4002 Basel (CH)**

⑦② Erfinder : **Desobry, Vincent, Dr.
Route du Confin 50
CH-1723 Marly (CH)**

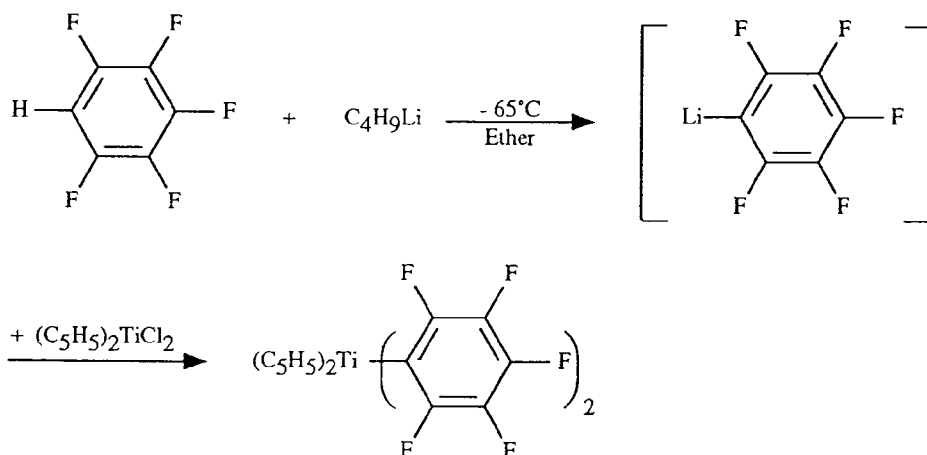
EP 0 401 167 B1

Anmerkung : Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von Titanocenen mit o,o'-Difluoraryl-
ganden.

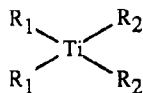
Es ist bekannt, Titanocene mit polyfluorierten Arylliganden herzustellen aus den entsprechenden fluorier-
ten Aryllithium-Verbindungen und einem Titanocendihalogenid. Die Aryllithium-Verbindung kann - ohne isoliert
zu werden - aus dem entsprechenden Polyfluorbenzol und Butyllithium hergestellt werden, wobei ein Was-
serstoffatom, das in Nachbarstellung zu zwei Fluoratomen steht, durch Lithium ersetzt wird. Tamborski et al.,
J. Organomet. Chem. 4 (1965), 446-454 haben diese Reaktionsfolge an Hand der Herstellung von Bis(cyclo-
pentadienyl)-bis(pentafluorphenyl)-titan gezeigt:



Die Bildung des Pentafluorphenyllithium muss bei sehr niedrigen Temperaturen erfolgen, da diese Ver-
bindung bei Raumtemperatur instabil ist und sich bereits bei -10°C rasch zersetzt, wie bereits Coe et al., J.
Chem. Soc. 1962, 3227, gezeigt haben.

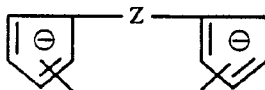
Eine Reaktion bei so niedrigen Temperaturen bedeutet für eine industrielle Anwendung einen hohen Ener-
giebedarf für die Kühlung des Reaktionsmediums. Es wurde jedoch nunmehr gefunden, dass die Reaktion
bzw. Reaktionsfolge bei wesentlich höheren Temperaturen ausgeführt werden kann, wenn man die Metallis-
ierung des Polyfluorarens mit einem Lithiumamid durchführt in Anwesenheit des Reaktionspartners
Titanocendihalogenid. Dies ist überraschend, da man unter diesen Bedingungen eine Amidierung des
Titanocens erwartet. Die Reaktion erwies sich anwendbar auf eine Vielzahl von Fluorarenen, sofern diese min-
destens 2 Fluoratome in 1,3-Stellung besitzen. Die Metallierung erfolgt dann in der 2-Stellung. In den übrigen
Positionen des Arens können Wasserstoff, Alkyl oder Fluor stehen oder solche funktionelle Gruppen, die mit
dem Lithiumamid oder dem Lithiumaren nicht reagieren.

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I,



I

worin R₁ unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C₁-C₁₈-Alkyl, C₁-C₁₈-Alkoxy, C₂-C₁₈-Alkenyl, C₅-C₈-
Cycloalkyl, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₁₆-Aralkyl, -Si(R₃)₃, -Ge(R₃)₃ oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl[⊖],
Indenyl[⊖] oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl[⊖] bedeutet oder beide R₁ zusammen einen zweiwertigen Rest der
Formel II bedeuten,

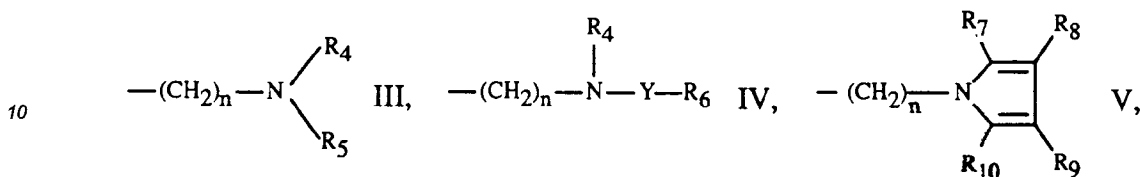


II

worin Z-(CH₂)_m- mit m = 1, 2 oder 3, gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C₂-C₁₂-Alkyliden, -Si(R₃)₂- oder
-Si(R₃)₂-O-Si(R₃)₂- bedeutet und

R₃ C₁-C₁₂-Alkyl oder C₆-C₁₀-Aryl bedeutet,

R₂ einen sechsgliedrigen carbocyclischen aromatischen Ring bedeutet, der in beiden Orthopositionen zur Ti-C-Bindung mit Fluor substituiert ist und der ausserdem durch weitere Fluoratome, durch C₁-C₄-Alkyl oder durch eine der Gruppen III bis VII substituiert sein kann,



worin n eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet,

R₄ C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₁₀-Cycloalkyl, C₄-C₂₀-Cycloalkylalkyl, C₄-C₂₀-Alkylcycloalkyl, C₅-C₂₀-Alkylcycloalkylalkyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₇-C₂₀-Alkaryl, C₈-C₂₀-Alkaralkyl, C₃-C₁₂-Alkoxyalkyl, Tetrahydrofurfuryl oder einen Rest -(CH₂CH₂O)_p-C₁-C₁₂-Alkyl mit p = 1-20 bedeutet,

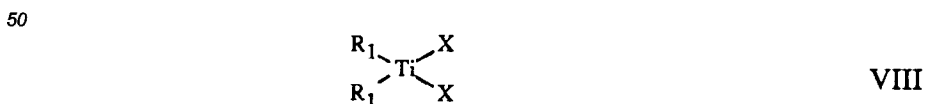
R₅ eine der für R₄ gegebenen Bedeutungen hat oder R₄ und R₅ zusammen C₃-C₈-Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S- oder -N(R₁₄)- unterbrochen sein kann, oder R₄ und R₅ zusammen -Si(R₃)₂-CH₂CH₂-Si(R₃)₂- bedeuten, Y -CO-, -CS-, -COO-, -CON(R₁₄)-, -SO₂-, -SO₂N(R₁₄)- oder -Si(R₃)₂- bedeutet, R₆ C₄-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkaryl, C₄-C₁₀-Cycloalkyl, C₅-C₂₀-Cycloalkylalkyl, C₅-C₂₀-Alkylcycloalkyl, C₆-C₂₀-Alkylcycloalkylalkyl, C₆-C₁₄-Aryl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₇-C₂₀-Alkaryl oder C₈-C₂₀-Alkarylalkyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C₁-C₁₈-Alkoxy, C₁-C₁₈-Alkylthio oder Halogen substituiert sein können, oder R₅ und R₄ zusammen C₄-C₈-Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S- oder -N(R₁₄)-unterbrochen sein kann, mit der Bedingung, dass das zu Y benachbarte C-Atom von R₅ kein H-Atom trägt, wenn Y -CO-, -CS- oder -SO₂- ist,

R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C₂-C₈-Dialkylamino, Bis[2-(C₁-C₄-alkoxy)-ethyl]amino, Morpholino, Piperidino, C₂-C₁₂-Alkoxy, -(OCH₂CH₂)_p-O-C₁-C₁₂-Alkyl mit p = 1-20, 1,3-Dioxolan-2-yl, C₁-C₁₂-Alkylthio oder Halogen substituiertes C₁-C₁₈-Alkyl, C₂-C₅-Alkenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl oder C₇-C₁₂-Alkylphenyl bedeuten, oder 2-Furyl oder -Si(R₃)₃ bedeuten,

R₁₁ unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₂-C₈-Dialkylamino substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkoxy, -(OCH₂CH₂)_p-O-C₁-C₁₂-Alkyl mit p = 1-20, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiertes C₆-C₁₄-Aryl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₇-C₂₀-Alkaryl oder C₈-C₂₀-Alkarylalkyl bedeutet,

R₁₂ Wasserstoff ist oder eine der für R₁₁ gegebenen Bedeutungen hat, R₁₃ C₁-C₁₈-Alkyl, C₃-C₁₂-Cycloalkyl, C₂-C₅-Alkenyl, Glycidyl, -(CH₂CH₂O)_p-C₁-C₁₂-Alkyl mit p = 1-20, C₆-C₁₀-Aryl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₇-C₂₀-Alkaryl, C₈-C₂₀-Alkarylalkyl bedeutet, wobei die Arylreste durch C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, C₂-C₈-Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiert sein können, oder R₁₃ C₁-C₂₀-Halogenalkyl, -Si(R₃)₃, -Sn(R₃)₃ oder 2-Tetrahydropyranyl bedeutet und

R₁₄ C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₅-Alkaryl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet, durch Umsetzung einer Verbindung der Formel VIII,



worin X Cl, Br oder J bedeutet, mit LiR₂, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch von 1 Mol-Aequivalent der Verbindung der Formel VIII und 2 Mol-Aequivalenten einer Verbindung HR₂ mit 2 bis 2,5 Mol-Aequivalenten eines Lithiumamides bei -30°C bis +25°C in einem inerten Lösungsmittel umsetzt, wobei das Lithiumamid eine Verbindung der Formel LiN(R₁₅)(R₁₆) ist, worin R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander in 1-Stellung verzweigtes Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder R₁₅ und R₁₆ zusammen mit dem

H-Atom ein 2,5-dialkyliertes Pyrrolidin oder ein 2,6-dialkyliertes oder 2,2,6,6-tetraalkyliertes Piperidin bedeutet.

Die Reaktion wird vorzugsweise bei -20°C bis +25°C; insbesondere bei -15°C bis 0°C ausgeführt.

Vorzugsweise verwendet man pro Mol-Äquivalent der Verbindung der Formel VIII 2,0 bis 2,2 Mol-Äquivalente des Lithiumamides.

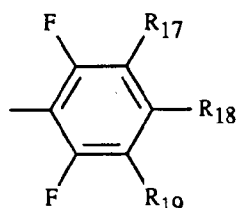
Wie bei allen Reaktionen mit lithiumorganischen Verbindungen sollen die verwendeten Lösungsmittel trocken sein und es empfiehlt sich die Verwendung eines Schutzgases, z.B. Stickstoff oder Argon. Zur Beschleunigung der Reaktion und zur Erhöhung der Ausbeute arbeitet man vorzugsweise in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels, vor allem in Gemischen von polaren und unpolaren Lösungsmitteln. Verwendbare unpolare Lösungsmittel sind vor allem Kohlenwasserstoffe, wie Alkane, Cyclohexan, Benzol oder Toluol. Verwendbare polare Lösungsmittel sind vor allem Ether, wie z.B. Diethyl- oder Diisopropylether, tert. Butylmethylether, Anisol, Ethylenglykol- oder Diethylenglykol-dialkylether, Tetrahydrofuran oder Dioxan, aber auch voll alkylierte Amide, wie z.B. Tetramethylharnstoff, Hexamethylphosphorsäuretriamid oder N,N'-Dimethylimidazolidinon-2. Besonders geeignet sind Gemische von Toluol und Tetrahydrofuran oder Hexan und Tetrahydrofuran im annähernden Volumenverhältnis von 1:1.

Die Lithiumamide $\text{LiN}(\text{R}_{15})(\text{R}_{16})$ können z.B. durch Umsetzung des entsprechenden sekundären Amins $\text{HN}(\text{R}_{15})(\text{R}_{16})$ mit Butyllithium oder mit Lithiummetall in Gegenwart von Naphthalin oder Styrol hergestellt werden, siehe V. Schöllkopf in Methoden der Organischen Chemie, Band XIII/1, Seite 98, G. Thieme-Verlag 1970. Einzelne Lithiumamide, wie z.B. Lithium-diisopropylamid, sind im Handel erhältlich. Man kann die Lithiumamide auch in situ in der Reaktionsmischung des erfindungsgemässen Verfahrens, vorteilhaft vor der Zugabe der bzw. zu den Edukte(n) I und VIII, aus den vorstehend genannten Komponenten herstellen. Siehe dazu auch Beispiel 1.

Bevorzugt verwendet man als Lithiumamid das Lithium-diisopropylamid, -cyclohexyl-isopropylamid, -dicyclohexylamid und -2,2,6,6-tetramethylpiperidid, insbesondere das Lithium-diisopropylamid.

Als Verbindung der Formel VIII verwendet man vorzugsweise eine solche, worin X Chlor ist. Bevorzugt verwendet man eine Verbindung der Formel VIII, worin R_1 Cyclopentadienyl[⊖] oder durch C_1 - C_4 -Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl[⊖] bedeutet, insbesondere Cyclopentadienyl[⊖] oder Methylcyclopentadienyl[⊖]. Beispiele für Verbindungen der Formel VIII sind Dicyclopentadienyltitandichlorid und Di(methylcyclopentadienyl)titandichlorid.

Als Verbindung HR_2 verwendet man bevorzugt eine solche, worin R_2 ein einwertiger Rest der Formel IX ist,



IX

worin R_{17} , R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, C_1 - C_4 -Alkyl oder eine Gruppe der Formel III bis VII bedeuten.

Hierzu gehören solche Verbindungen HR_2 , worin R_2 ein Rest der Formel IX ist, worin R_{17} , R_{18} und R_{19} unabhängig voneinander H, F oder CH_3 bedeuten. Beispiele hierfür sind 1,3-Difluorbenzol, 1,3,4-Trifluorbenzol, 1,2,4,5-Tetrafluorbenzol, Pentafluorbenzol oder 2,4-Difluortoluol.

Eine andere Gruppe von Verbindungen HR_2 sind solche, worin R_2 ein Rest der Formel IX ist, worin R_{17} oder R_{18} eine Gruppe der Formel III bis VII ist und die anderen Reste R_{17} , R_{18} und R_{19} H oder F bedeuten.

Unter diesen Verbindungen HR_2 sind solche bevorzugt, worin R_{17} oder R_{18} eine Gruppe der Formel III bis VII ist, worin n 0 oder 1 ist, insbesondere 0 ist,

R_4 C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkoxy, Phenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl, Cycloalkyl, Cyclohexylmethyl oder eine Gruppe $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p$ - C_1 - C_4 -Alkyl mit p = 1-5 bedeutet,

R_5 eine der für R_4 gegebenen Bedeutungen hat oder R_4 und R_5 zusammen C_4 - C_5 -Alkylen bedeuten, das durch -O- oder -N(R_{14})- unterbrochen sein kann, wobei R_{14} C_1 - C_4 -Alkyl bedeutet,

Y -CO-, -SO₂- oder -COO- bedeutet,

R_6 C_4 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder durch CH_3 , CH_3O oder Cl substituiertes Phenyl oder C_1 - C_8 -Halogenalkyl bedeutet oder R_6 und R_4 zusammen C_4 - C_8 -Alkylen bedeuten, mit der Bedingung, dass das zu Y benachbarte C-Atom von R_5 kein H-Atom trägt,

R₇, R₈, R₉ und R₁₀ unabhängig voneinander Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₂-C₁₂-Alkoxyalkyl, C₂-C₄-Alkenyl, Phenyl oder 2-Furyl bedeuten,

R₁₁ unsubstituiertes oder durch C₁-C₁₂-Alkyl, C₁-C₄-Alkoxy, C₁-C₄-Alkylthio, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl bedeutet, R₁₂ Wasserstoff ist und
 5 R₁₃ C₁-C₁₄-Alkyl, -(CH₂CH₂O)_p-C₁-C₁₂-Alkyl mit p = 1-20, Phenyl, Benzyl, 2-Tetrahydropyranyl oder -Si(CH₃)₃ bedeutet.

Bevorzugt verwendet man Verbindungen HR₂, worin R₂ ein Rest der Formel IX ist, worin entweder R₁₇ eine Gruppe der Formel III-VII ist und R₁₈ und R₁₉ Wasserstoff sind, oder worin R₁₈ eine Gruppe der Formel
 10 III-VII ist und R₁₇ und R₁₉ Fluor sind.

Beispiele solcher Verbindungen HR₂ sind:

1,2,4,5-Tetrafluor-3-(dimethylamino)-benzol
 1,2,4,5-Tetrafluor-3-morpholinobenzol
 1,2,4,5-Tetrafluor-3-decyloxybenzol
 15 1,3-Difluor-4-(dimethylaminomethyl)-benzol
 1,3-Difluor-4-decyloxybenzol
 1,3-Difluor-4-ethoxybenzol
 1,3-Difluor-4-(2-ethoxy)ethoxybenzol
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-hexyl- α,α -dimethylbuttersäureamid
 20 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-isopropyl-benzamid
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-(3-phenylpropyl)-pivalinamid
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-hexyl-pivalinamid
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-hexyl- α,α -dimethylvalerianamid
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-butyl- α,α -dimethylvalerianamid
 25 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-ethyl-propionamid
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-ethyl-isobuttersäureamid
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-cyclohexyl-benzamid
 N-(2,4-Difluorphenyl)-N-butyl-p-toluolsulfonamid
 N-(2,4-Difluorphenyl)-3,3-dimethylazetidin-2-on
 30 N-(2,4-Difluorphenyl)-pyrrol
 N-(2,4-Difluorbenzyl)-pyrrol
 1-(2,4-Difluorphenyl)-2,5-dimethylpyrrol
 1-(2,4-Difluorphenyl)-2,2,5,5-tetramethyl-1,2,5-azadisilolidin
 1-[(2,4-Difluorphenyl)methyl]-2,2,5,5-tetramethyl-1,2,5-azadisilolidin
 35 N-(2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)-pyrrol
 N-(2,3,5,6-Tetrafluorbenzyl)-pyrrol
 N-(2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)-N-hexyl- α,α -dimethylvalerianamid
 N-(3,5-Difluorphenyl)-pyrrol
 N-Benzal-2,4-difluoranilin
 40 N-(4-Methylbenzal)-2,4-difluoranilin
 N-(4-Methoxybenzal)-2,4-difluoranilin
 1,3-Difluor-4-butoxybenzol
 1,3-Difluor-4-(trimethylsiloxy)-benzol
 1,3-Difluor-4-(2-tetrahydropyranyl)-benzol
 45 1,2,4,5-Tetrafluor-3-ethoxybenzol
 1,2,4,5-Tetrafluor-3-dodecyloxybenzol
 1,2,4,5-Tetrafluor-3-[2-(2-butoxy)-ethoxy]-ethoxybenzol
 1-(2,3,5,6-Tetrafluorphenyl)-2,5-dimethylpyrrol

Die Herstellung der Azomethin-Edukte ist dem Fachmann geläufig und in zahlreichen Lehrbüchern der
 50 Organischen Chemie beschrieben. So lassen sich die Azomethin-Edukte der vorliegenden Erfindung beispielsweise durch Umsetzung der entsprechenden primären Amine mit Aldehyden herstellen.

Zur Ausführung des Verfahrens ist es vorteilhaft, eine Lösung des Lithiumamides zu einer Suspension oder Lösung der Verbindung der Formel VIII und der Verbindung HR₂ unter Kühlung und unter Rühren zuzutropfen. Die Reaktion verläuft rasch und kann durch analytische Bestimmung des Lithiumamides oder der
 55 Edukte verfolgt werden.

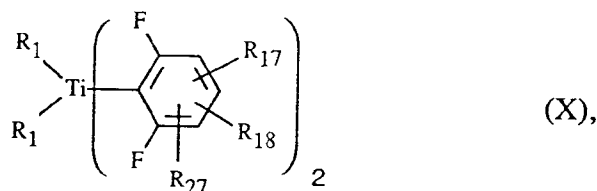
Zur Abtrennung des gebildeten Lithiumhalogenides LiX kann man das Reaktionsgemisch auf Wasser giessen und mit einem organischen Lösungsmittel extrahieren. Oder man dampft das Reaktionsgemisch teilweise oder ganz ein und extrahiert den Rückstand mit einem organischen Lösungsmittel, in dem LiX unlöslich ist, beispielsweise mit Dichlormethan. Das durch Eindampfen der organischen Lösung erhaltene Rohprodukt kann

durch Kristallisation oder Chromatographie gereinigt werden.

Die Produkte der Formel I sind orangerot gefärbte Verbindungen, die bei Raumtemperatur unter Ausschluss von kurzwelligem Licht beständig sind. Sie können als Photoinitiatoren zur Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen verwendet werden. Ein Teil dieser Titanocene der Formel I sind bekannte Verbindungen und sind z.B. in den EP-A-122 223, 255 486 und 256 981 beschrieben. Ein Teil der Produkte sind neue Verbindungen.

Die Verbindungen der Formel I können als Photoinitiatoren für die Photopolymerisation ethylenisch ungesättigter Verbindungen verwendet werden. Detaillierte Angaben über die Verwendung von Titanocenen als Photoinitiatoren können der EP-A-0 318 894 entnommen werden. Die Verbindungen der Formel I können analog verwendet werden. Die Verbindungen der Formel I, worin R_2 mit einer Gruppe VI substituiert ist, stellen wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Titanocenen mit fluorierten Aminoarylliganden dar, welche sich nicht auf direktem Wege herstellen lassen. Die Gruppe der Formel VI lässt sich durch saure Hydrolyse in die NH_2 -Gruppe verwandeln, ohne dass eine hydrolytische Spaltung der Titan-Kohlenstoff-Bindung eintritt. Nachfolgeprodukte des Bis(cyclopentadienyl)-bis-(2,6-difluor-3-aminophenyl)-titans werden in der EP-A-0 318 894 in grosser Zahl beschrieben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel X



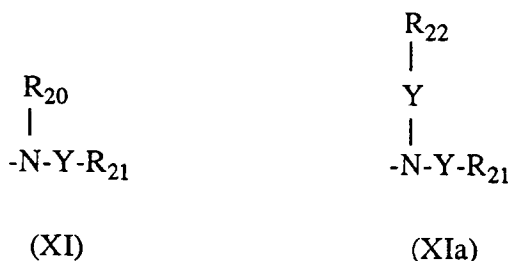
worin R_1 unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl, $-Si(R_3)_3$, $-Ge(R_3)_3$ oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl $^\ominus$, Indenyl $^\ominus$ oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl $^\ominus$ bedeutet oder beide R_1 zusammen einen zweiwertigen Rest der Formel II bedeuten,



worin $Z-(CH_2)_m-$ mit $m = 1, 2$ oder 3 , gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C_2 - C_{12} -Alkyliden, $-Si(R_3)_2-$ oder $-Si(R_3)_2-O-Si(R_3)_2-$ bedeutet und

R_3 C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl bedeutet,

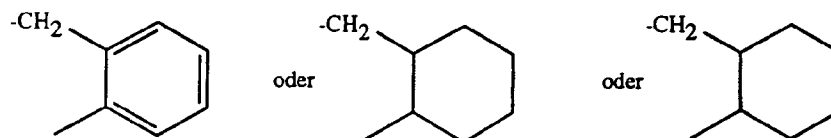
R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder C_1 - C_4 -Alkyl, und $R_{27}-NH_2$ oder eine Gruppe der Formel XI oder XIa bedeuten



worin R_{20} Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_4 - C_{20} -Cycloalkylalkyl oder -Alkylcycloalkyl, C_5 - C_{20} -Alkylcycloalkylalkyl, C_6 - C_{20} -Cycloalkenylalkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_7 - C_{20} -Aralkyl oder -Alkaryl, C_8 - C_{20} -Alkaralkyl oder C_3 - C_{12} -Trialkylsilyl darstellt, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_1 - C_{18} -Alkylsulfonyl, C_6 - C_{10} -Arylsulfonyl, C_7 - C_{20} -Alkarylsulfonyl, 2-Tetrahydrofuranlyl oder Cyano substituiert sind,

R_{21} eine der für R_{20} gegebenen Bedeutungen hat oder C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, durch -CO-unterbrochenes C_2 -

C₂₀-Alkyl oder durch -COOH oder -COOR₂₃ substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl ist, worin R₂₃ C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₁₂-Cycloalkyl, C₆-C₁₆-Aryl oder C₇-C₁₆-Aralkyl ist, und im Falle, dass Y -CO-, -CS- oder -SO₂- ist, auch -NR₂₄R₂₅ bedeuten kann, worin R₂₄ und R₂₅ unabhängig voneinander eine der für R₂₀ gegebenen Bedeutungen haben oder R₂₄ und R₂₅ zusammen C₃-C₇-Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S- oder -N(R₂₆)- unterbrochen werden kann, worin R₂₆ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkenyl, C₇-C₁₂-Aralkyl oder C₂-C₂₀-Alkanoyl bedeutet, oder R₂₀ und R₂₁ zusammen lineares oder verzweigtes C₂-C₈-Alkylen oder durch Halogen, C₁-C₄-Alkoxy, Allyloxy oder -NR₂₄R₂₅ substituiertes C₂-C₈-Alkylen oder einen zweiwertigen Rest der Formel

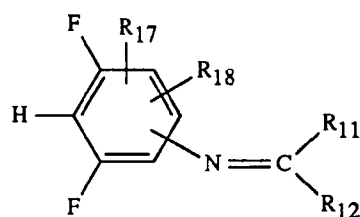


bedeuten, oder -Y-R₂₁ für R₂₀ mit Ausnahme von Wasserstoff steht

Y eine Gruppe -CO-, -CS-, -COO-, -SO₂- oder -Si(R₂₃)₂- bedeutet, worin R₂₃ die zuvor gegebene Bedeutung hat,

R₂₂ eine der für R₂₁ gegebenen Bedeutungen hat oder

R₂₂ und R₂₁ zusammen C₁-C₈-Alkandiyl, C₂-C₈-Alkendiyl, C₆-C₁₄-Arendiyl, C₄-C₁₂-Cycloalkandiyl, C₅-C₁₂-Cycloalkendiyl, C₆-C₁₄-Cycloalkadiendiyl, C₇-C₂₀-Bicycloalkandiyl, C₇-C₂₀-Bicycloalkendiyl oder durch -O-, -S- oder -N(R₂₆)- unterbrochenes C₂-C₄-Alkandiyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Alkenyl oder C₆-C₁₄-Aryl substituiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol-Äquivalent einer Verbindung der Formel (R₁)₂TiX₂, worin R₁ die oben angegebene Bedeutung hat und X Cl, Br oder J bedeutet, und 2 Mol-Äquivalente eines Azomethins der Formel XII



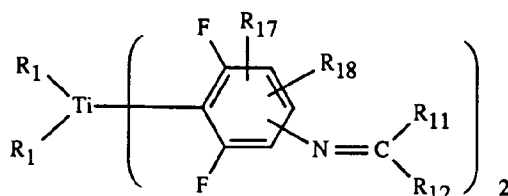
(XII),

worin

R₁₁ unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₂-C₈-Dialkylamino substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkoxy, -(OCH₂CH₂)_p-O-C₁-C₁₂-Alkyl mit p = 1-20, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiertes C₆-C₁₄-Aryl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₇-C₂₀-Alkaryl oder C₈-C₂₀-Alkarylalkyl bedeutet,

R₁₂ Wasserstoff ist oder eine der für R₁₁ gegebenen Bedeutungen hat,

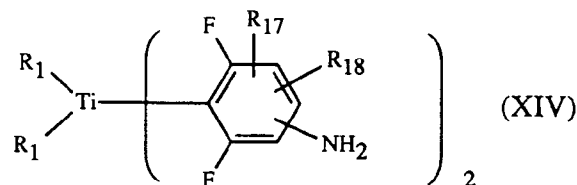
mit 2 bis 2,5 Mol-Äquivalenten eines Lithiumamides der Formel LiN(R₁₅)(R₁₆), worin R₁₅ und R₁₆ wie in Anspruch 1 definiert sind, bei -30°C bis 25°C in einem inerten Lösungsmittel zu einem Titanocen der Formel XIII



(XIII),

worin R₁₇, R₁₈, R₁₁ und R₁₂ die oben angegebene Bedeutung haben, umgesetzt, letzteres hydrolysiert und gegebenenfalls das so erhaltene NH₂-Produkt der Formel

5

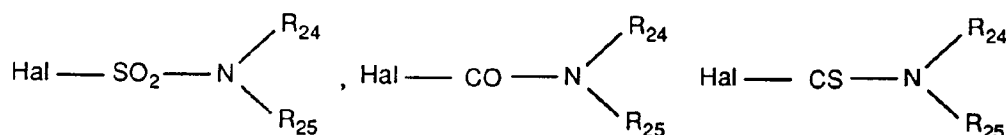


10 nach bekannten Alkylierungs- und Acylierungsmethoden in die Verbindung der Formel X überführt.

Die Titanocene der Formel X stellen wertvolle Photoinitiatoren dar. Sie und ihre Verwendung sind in der EP-A 0 318 839 näher beschrieben. Die Umsetzung von Verbindungen der Formel XIV zu Verbindungen der Formel X kann nach üblichen Alkylierungs- und Acylierungsmethoden erfolgen, wie sie z.B. auch in der EP-A 0 318 893 für die Vorprodukte der Formeln VI und VIIa (siehe z.B. Seite 9, Zeile 11 bis Seite 10, Zeile 8, skizziert sind. Siehe auch das nachfolgende Beispiel 11).

15 Verbindungen der Formel XIV können beispielsweise durch Umsetzung mit Verbindungen der Formeln HalYR₂₁, HalYR₂₂, R₂₁-N=C=O, R₂₂-N=C=O, R₂₁-N=C=S, R₂₂-N=C=S, R₂₀Hal,

20



25 Hal-Y-R₂₁-R₂₂-Y-Hal, worin Hal für Halogen (Cl, Br oder J) steht, zu Verbindungen der Formel X umgesetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern das neue Verfahren und die dadurch herstellbaren Produkte weiter. Darin sind alle Temperaturen in °C angegeben. Prozente und Teile beziehen sich darin sowie in der übrigen Beschreibung und in den Patentansprüchen auf das Gewicht, sofern nichts anderes angegeben ist.

30

Beispiel 1: Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(1-pyrryl)-phenyl]-titan

Methode A (Reaktion bei -10°C. Sauer-wässrige Aufarbeitung)

35 Zu einer Lösung von 3 ml (0,02 Mol) destilliertem Diisopropylamin in 20 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) werden unter Argon als Schutzgas bei 0°C 13,1 ml einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan (0,02 Mol) unter Rühren zugetropft. Die entstandene Lösung wird zu einer Suspension von 2,5 g (0,01 Mol) Dicyclopentadienyltitandichlorid und 3,96 g (0,022 Mol) N-(2,4-Difluorphenyl)-pyrrol in 20 ml THF bei -10°C unter Argon als Schutzgas innerhalb von 30 Minuten unter Rühren zugetropft.

40 Nach weiteren 30 Minuten Rühren wird die Kühlung entfernt. Wenn die entstandene Suspension Raumtemperatur erreicht hat, wird eine Lösung von 2,5 g Oxalsäure in 10 ml THF zugegeben. Nach Zugabe von Wasser wird mit Ethylacetat extrahiert. Die organische Phase wird über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingedampft. Das Rohprodukt wird in Ethylacetat/Petrolether 1:4 gelöst und an einer Kieselgel (SiO₂)-Säule chromatographisch gereinigt. Man erhält 4,7 g (87,8 % der Theorie) als orange Kristalle, die bei 160-163°

45

schmelzen.

Methode B (Reaktion bei -10°C. Sauer-ethanolische Aufarbeitung)

50 Zu einer Lösung von 68 ml (0,48 Mol) Diisopropylamin in 145 ml absolutem Tetrahydrofuran (THF) wird unter N₂ bei 0°C 315 ml einer 1,52 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan (0,48 Mol) zugetropft. Diese Lösung wird zu einer Suspension von 56,9 g (0,228 Mol) Dicyclopentadienyltitandichlorid und 81,9 g (0,457 Mol) N-(2,4-Difluorphenyl)-pyrrol in 145 ml THF bei -10°C innerhalb 1½ h zugetropft. Anschliessend wird die Kühlung entfernt und bis zum Erreichen der Raumtemperatur gerührt. Dann wird die Reaktionsmischung im Vakuum auf die Hälfte eingengt und auf ein Gemisch von 510 ml 75%-igem wässrigem Ethanol und 27,4 ml Essigsäure (0,48 Mol) gegossen. Hierbei fällt das Produkt kristallin aus. Man kühlt auf 0°C, filtriert das Produkt ab und wäscht es mit 50%-igem wässrigem Ethanol. Nach Trocknung im Vakuum bei 40°C erhält man 103 g (84,3 % der Theorie) orange Kristalle, die bei 156-160°C schmelzen.

55

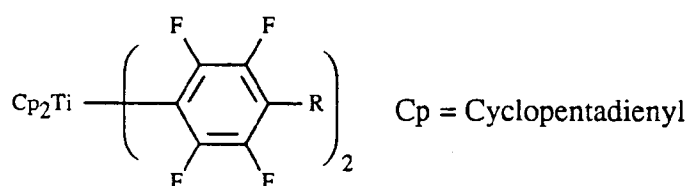
Methode C (Reaktion bei -10°C. Wasserfreie Aufarbeitung)

Man arbeitet wie in Methode A oder B, die Aufarbeitung erfolgt aber so: Das Reaktionsgemisch wird im Vakuum zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wird in Methylenchlorid aufgenommen, die Lösung wird vom LiCl abfiltriert und erneut eingedampft. Das Rohprodukt wird in Toluol gelöst und durch Zusatz von Ethanol zur Kristallisation gebracht. Man erhält das Reinprodukt vom Smp. 163-165°C in einer Ausbeute von 65,6 % der Theorie. Weitere 30 % werden durch Chromatographie der Mutterlauge erhalten.

Methode D (Reaktion bei Raumtemperatur. Sauer-wässrige Aufarbeitung)

Es wird wie bei Methode A oder B gearbeitet, jedoch erfolgt das Zutropfen der Lithiumdiisopropylamid-Lösung bei Raumtemperatur. Die Aufarbeitung geschieht durch Versetzen mit wässriger Essigsäure, Eindampfen der organischen Phase und Kristallisation aus Ethanol. Das Produkt wird in 80 % Ausbeute erhalten und schmilzt bei 160-162°C.

Beispiel 2: Herstellung von Verbindungen der Formel

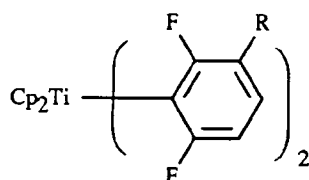


In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode A, werden die folgenden Verbindungen der obigen Formel hergestellt.

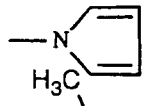
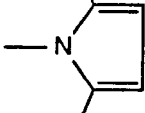
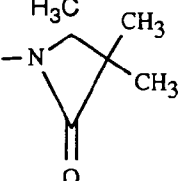
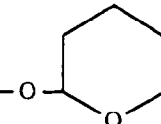
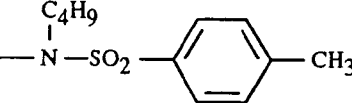
R	Reaktions- temperatur	Ausbeute	Schmp.
H	-15°C	65,3 %	180-187°C
F	+23°C	64,3 %	216-220°C
-OC ₂ H ₅	-20°C	75,2 %	167-170°C
-N(C ₄ H ₉) ₂	-18°C	65,5 %	92-98°C
-OC ₁₀ H ₂₁	-10°C	47,1 %	flüssig*

[illegible]

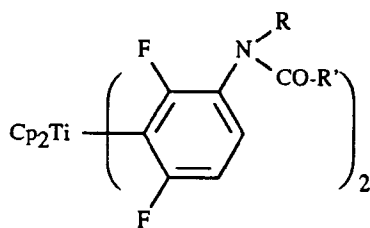
Beispiel 3: Herstellung von Verbindungen der Formel



In analoger Weise zu Beispiel 1 werden die folgenden Verbindungen der obigen Formel hergestellt.

	R	Reaktions- temperatur	Ausbeute	Schmp.	Methode
5	H	0°C	88,5 %	180-185°C	A
	-OC ₄ H ₉	-18°C	81,3 %	90-95°C	A
	-N(CH ₃) ₂	-10°C	66,4 %	128-130°C	
10		-3°C	87,8 %	160-165°C	A
15		-10°C	44,0 %	114-116°C	A
20		-18°C	61,5 %	130-140°C	A
25	-OSi(CH ₃) ₃	-10°C	73,5 %	<20°C	C
		-10°C	54,5 %	85-93°C	A
30		-10°C	48,9 %	76-80°C	A

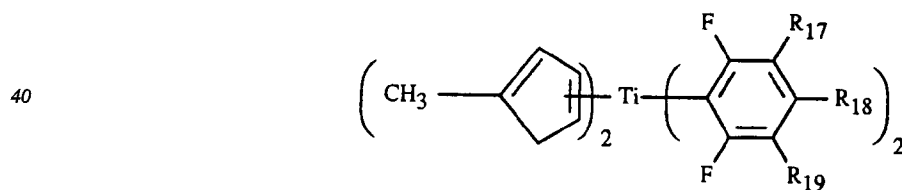
Beispiel 4: Herstellung von Verbindungen der Formel



In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode A, werden die folgenden Verbindungen der obigen Formel hergestellt.

	R		Reaktions- temperatur	Ausbeute	Schmp.
5	n-Hexyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{C}_2\text{H}_5 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-18°C	84,6 %	98-103°C
10	2-Ethylhexyl	Phenyl	-10°C	71,8 %	80-86°C
	Cyclohexylmethyl	p-Tolyl	-10°C	68,6 %	130-140°C
	n-Hexyl	Phenyl	-10°C	69,2 %	78-88°C
	n-Butyl	Phenyl	-10°C	70 %	180-185°C
15	t-Butyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	-10°C	70,5 %	95-100°C
20	2-Ethylhexyl	Phenyl	-30°C	71,7 %	80-86°C
	Cyclohexylmethyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-10°C	71,2 %	85-90°C
25	Cyclohexylmethyl	4-Chlorphenyl	-10°C	69,9 %	133-135°C
30	n-Hexyl	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}-(\text{CH}_2)_4-\text{CH}_3 \\ \\ \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	-10°C	74,7 %	45-55°C

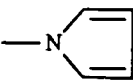
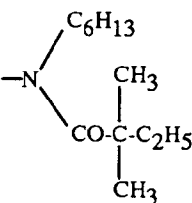
35 Beispiel 5: Herstellung von Verbindungen der Formel



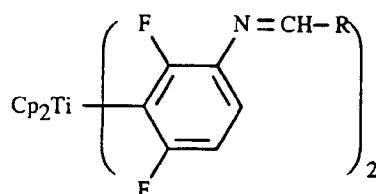
45 In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode A, werden die folgenden Verbindungen der obigen Formel hergestellt.

50

55

	R ₁₇	R ₁₈	R ₁₉	Reaktions- temperatur	Ausbeute	Schmp.
5	H	H	H	-10°C	54,1 %	152-158°C
	H	F	H	+10°C	63,6 %	155-165°C
	F	F	F	-20°C	52,2 %	185-193°C
	F	-OC ₂ H ₅	F	+10°C	52 %	155-160°C
10	F	-N(C ₄ H ₉) ₂	F	-20°C	80,2 %	Oel
	-OC ₄ H ₉	H	H	0°C	88,2 %	85-90°C
		H	H	0°C	76,4 %	73-83°C
15		H	H	-20°C	75,2 %	50-60°C
20						

Beispiel 6: Herstellung von Verbindungen der Formel



In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode C, werden die Verbindungen der obigen Formel hergestellt.

	R	Reaktions- temperatur	Schmp.	Analyse (%)		
				C	H	N
40	Phenyl	-20°C	135-145°C	ber. 70,8	4,3	4,6
				gef. 70,8	4,7	4,2
	4-Methoxyphenyl	-20°C	117°C(Zers.)	ber. 68,1	4,5	4,2
				gef. 68,6	4,2	3,6
45	4-Chlorphenyl	-20°C	210-213°C	ber. 63,6	3,6	4,1
				gef. 63,4	3,6	4,0
	4-Methylphenyl	-20°C	210-213°C	ber. 71,5	4,7	4,4
				gef. 71,0	4,9	4,3
50	3-Nitrophenyl	-20°C	120°C (Zers.)	ber. 61,7	3,5	8,0
				gef. 61,7	3,5	7,8

Beispiel 7: Herstellung der Azomethinderivate

N-Benzal-2,4-difluoranilin

322,8 g (2,5 Mol) 2,4-Difluoranilin, 265,3 g (2,5 Mol) Benzaldehyd und 1000 ml Toluol werden auf Rückfluss erhitzt und das entstehende Wasser mit einem Wasserabscheider bei 90-105°C während 5 Stunden entfernt.

Das Toluol wird am Vakuumrotationsverdampfer abdestilliert und das Produkt aus Hexan umkristallisiert. Es werden 516,9 g (92,5 % der Theorie) N-Benzal-2,4-difluoranilin erhalten, das bei 51-52°C schmilzt.

N-(4-Methylbenzal)-2,4-difluoranilin

5 Analog wird aus p-Toluyaldehyd N-(4-Methylbenzal)-2,4-difluoranilin in einer Ausbeute von 81 % der Theorie erhalten. Die weissen Kristalle aus Hexan schmelzen bei 67°C.

10	Elementaranalyse: $C_{14}H_{11}F_2N$			
		C	H	N
	Berechnet:	72,72 %	4,79 %	6,06 %
	Gefunden:	72,72 %	4,83 %	5,88 %

15

Beispiel 8: Hydrierung der Azomethinderivate

N-Benzyl-2,4-difluoranilin

20 In einem Autoklaven werden 195,4 g (0,9 Mol) N-Benzal-2,4-difluoranilin in 900 ml Tetrahydrofuran gelöst. Nach Zusatz von 19 g Raney-Nickel und 2 g Essigsäure wird bei 60 bis 85°C und 100 bar Wasserstoffdruck hydriert. Der Endpunkt der Reaktion wird dünnsschicht- oder gaschromatographisch bestimmt. Die Suspension wird filtriert und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird im Vakuum bei 102°C und 3,6 mbar destilliert. Man erhält 125,6 g (64 % der Theorie) einer hellgelben Flüssigkeit.

25

30	Elementaranalyse: $C_{13}H_{11}F_2N$			
		C	H	N
	Berechnet:	71,22 %	5,06 %	6,39 %
	Gefunden:	71,07 %	5,16 %	6,38 %

35 N-(2,4-Difluorphenyl)-4-methylbenzylamin wird analog hergestellt. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert. Man erhält 121,1 g (65 % der Theorie) weisse Kristalle, die bei 42-44°C schmelzen.

40	Elementaranalyse: $C_{14}H_{13}F_2N$			
		C	H	N
	Berechnet:	72,09 %	5,62 %	6,00 %
	Gefunden:	71,44 %	5,63 %	6,20 %

45

Beispiel 9: Herstellung der 2,4-Difluoranilide

N-Benzyl-N-(2,2-dimethylpentanoyl)-2,4-difluoranilin

50 In einem Rundkolben werden 17,5 g (80 mMol) N-Benzyl-2,4-difluoranilin und 16,2 g (160 mMol) Triethylamin in 100 ml Ether gelöst. Zu dieser Lösung werden bei Raumtemperatur langsam 11,9 g (80 mMol) 2,2-Dimethylpentansäurechlorid in 30 ml Ether zugetropft. Anschliessend wird über Nacht nachgerührt. Es fällt langsam Triethylammoniumchlorid aus. Nach beendeter Reaktion wird die Suspension mit 250 ml Ether verdünnt und auf 250 ml Wasser gegossen. Mit 5%iger Salzsäurelösung wird angesäuert. Die beiden Phasen werden getrennt und die organische Phase wird zweimal mit Wasser nachgewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand, ein farbloses Oel, erstarrt beim Stehenlassen. Er schmilzt bei 55-60°C.

55

Elementaranalyse: $C_{20}H_{23}F_2NO$

	C	H	N
Berechnet:	72,49 %	7,00 %	4,23 %
Gefunden:	72,39 %	6,95 %	4,22 %

N-(4-Methylbenzyl)-N-(2,2-dimethylpentanoyl)-2,4-difluoranilin wird analog aus N-(2,4-Difluorphenyl)-4-methylbenzylamin hergestellt. Die weissen Kristalle schmelzen bei 76-77°C.

Elementaranalyse: $C_{21}H_{25}F_2NO$

	C	H	N
Berechnet:	73,02 %	7,29 %	4,05 %
Gefunden:	73,07 %	7,53 %	4,01 %

20

Beispiel 10: Herstellung der Titanocene

a) Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(N-benzyl-2,2-dimethylpentanoylamino)phenyl]-titan

In analoger Weise zu Beispiel 1, Methode A, wird aus N-Benzyl-N-(2,2-dimethylpentanoyl)-2,4-difluoranilin das entsprechende Titanocen bei -10°C hergestellt. Nach der chromatographischen Reinigung über eine Kieselgelsäule erhält man ein glasartiges oranges Produkt.

Elementaranalyse: $C_{50}H_{54}F_4N_2O_2Ti$

	C	H	N
Berechnet:	71,59 %	6,49 %	3,34 %
Gefunden:	71,40 %	6,62 %	2,87 %

35

b) Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(N-(4-methylbenzyl)-2,2-dimethylpentanoylamino)phenyl]-titan wird analog aus N-(4-Methylbenzyl)-N-(2,2-dimethylpentanoyl)-2,4-difluoranilin hergestellt. Nach der Reinigung erhält man ein glasartiges oranges Produkt.

40

Elementaranalyse: $C_{52}H_{58}F_4N_2O_2Ti$

	C	H	N
Berechnet:	72,04 %	6,74 %	3,23 %
Gefunden:	71,08 %	7,02 %	2,79 %

45

Beispiel 11: Herstellung von Bis(cyclopentadienyl)-bis(2,6-difluor-3-aminophenyl)-titan ohne Isolierung der Azomethinzwischenstufe Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(N-benzal-amino)phenyl]-titan

50

Analog Beispiel 1, Methode A, werden bei -10°C 477,9 g (2,2 Mol) N-Benzal-2,4-difluoranilin mit 248,8 g (1,0 Mol) Titanocendichlorid zum Bis(cyclopentadienyl)-bis[2,6-difluor-3-(N-benzal-amino)phenyl]-titan umgesetzt. Wenn die entstandene gelbbraune Suspension Raumtemperatur erreicht hat, wird sie am Vakuumrotationsverdampfer eingeeengt. Der Rückstand wird in 3000 ml Methylenchlorid aufgenommen und über Hyflo geklärt. Das Filtrat wird erneut eingeeengt. Der Rückstand wird in 2000 ml Ethylacetat gelöst und mit 2000 ml 2N Salzsäurelösung versetzt. Nach drei Stunden Rühren zur Hydrolyse werden die Phasen getrennt. Die organische Phase wird dreimal mit je 200 ml 2N Salzsäurelösung extrahiert. Die wässrigen Phasen werden vereinigt und einmal mit 500 ml Ethylacetat gewaschen. Die Wasserphase wird mit 500 ml Ethanol versetzt und

55

dann unter Kühlung bei 10-15°C mit 30%iger Natronlauge neutralisiert. Dann wird auf 5°C gekühlt. Die entstandene rotbraune Suspension wird filtriert und bei 40°C im Vakuum getrocknet. Es werden 391,8 g (90,2 % der Theorie) orangerote Kristalle erhalten, die über 250°C unter Zersetzung schmelzen.

Elementaranalyse: $C_{22}H_{18}F_4N_2Ti$

	C	H	N
Berechnet:	60,84 %	4,18 %	6,45 %
Gefunden:	60,93 %	4,37 %	6,19 %

Beispiel 12: Photohärtung eines Acrylat-Gemisches

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

	Feststoffgehalt
150,30 g Scriptset 540 ¹⁾ (30 %-ige Lsg. in Aceton)	45,1 g
48,30 g Trimethylolpropantriacyrlat	48,3 g
6,60 g Polyethylenglykoldiacrylat	6,6 g
0,08 g Kristallviolett	

205,28 g	100,0 g
----------	---------

¹⁾ Polystyrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymer (Monsanto)

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit jeweils 0,3 % (bezogen auf den Feststoffgehalt) an Photoinitiator vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt.

Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 150 µm auf 200 µm Aluminiumfolie (10 x 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stouffer-Keil) gelegt. Darüber wird eine zweite Polyesterfolie gelegt und das so erhaltene Laminat auf einer Metallplatte fixiert. Die Probe wird dann mit einer 5 KW-Metallhalogenid-Lampe im Abstand von 30 cm belichtet und zwar in einer ersten Testreihe 10 Sekunden, einer zweiten Testreihe 20 Sekunden und einer dritten Testreihe 40 Sekunden. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 120 Sekunden mit Entwickler A entwickelt und anschliessend bei 60° C 15 Minuten im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 angegeben. Entwickler A enthält 15 g Natriummetasilikat · 9 H₂O; 0,16 g KOH; 3 g Polyethylenglykol 6000; 0,5 g Lävulinsäure und 1000 g deionisiertes Wasser.

Tabelle 1:

Titanocen Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach			Belichtung
	10s	20s	40s	
10a	9	12	14	
10b	8	10	12	

Beispiel 13: Photohärtung eines Monomer-Polymer-Gemisches

Es wird eine photohärtbare Zusammensetzung hergestellt durch Mischen der folgenden Komponenten:

37,64 g Sartomer SR 444 (Pentaerythritol-triacrylat) (Sartomer Company, Westchester)

10,76 g Cymel 301 Hexamethoxymethylmelamin (Cyanamid)

47,30 g Carboaset 525 (Thermoplastisches Polyacrylat mit Carboxylgruppen/
B.F. Goodrich)

4,30 g Polyvinylpyrrolidon PVP (GAF)

100,00 g der obigen Mischung

0,50 g Irgalitgrün GLN

319,00 g Methylenchlorid

30,00 g Methanol

450,00 g

Portionen dieser Zusammensetzung werden mit jeweils 0,3 % (bezogen auf den Feststoff) der in der folgenden Tabelle angegebenen Titanocene vermischt. Alle Operationen werden unter Rotlicht ausgeführt.

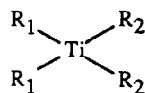
Die mit Initiator versetzten Proben werden in einer Stärke von 200 µm auf 200 µm Aluminiumfolie (10 x 15 cm) aufgetragen. Das Lösungsmittel wird durch Erwärmung auf 60°C während 15 Minuten im Umluftofen entfernt. Auf die flüssige Schicht wird eine 76 µm dicke Polyesterfolie gelegt und auf diese ein standardisiertes Testnegativ mit 21 Stufen verschiedener optischer Dichte (Stouffer-Keil) gelegt. Darüber wird eine zweite Polyesterfolie gelegt und das so erhaltene Laminat auf einer Metallplatte fixiert. Die Probe wird dann mit einer 5 KW-Metallhalogenid-Lampe im Abstand von 30 cm belichtet und zwar in einer ersten Testreihe 10 Sekunden, in einer zweiten Testreihe 20 Sekunden und in einer dritten Testreihe 40 Sekunden. Nach der Belichtung werden die Folien und die Maske entfernt, die belichtete Schicht in einem Ultraschallbad 240 Sekunden mit Entwickler A entwickelt und anschliessend bei 60°C 15 Minuten im Umluftofen getrocknet. Die Empfindlichkeit des verwendeten Initiatorsystems wird durch die Angabe der letzten klebefrei abgebildeten Keilstufe charakterisiert. Je höher die Zahl der Stufen ist, desto empfindlicher ist das System. Eine Erhöhung um zwei Stufen bedeutet dabei etwa eine Verdopplung der Härtungsgeschwindigkeit. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 angegeben.

Tabelle 2:

Titanocen Beispiel	Zahl der abgebildeten Stufen nach			Belichtung
	10s	20s	40s	
10a	9	12	15	
10b	7	10	13	

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel I,



I

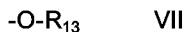
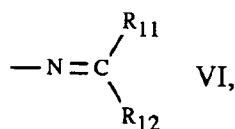
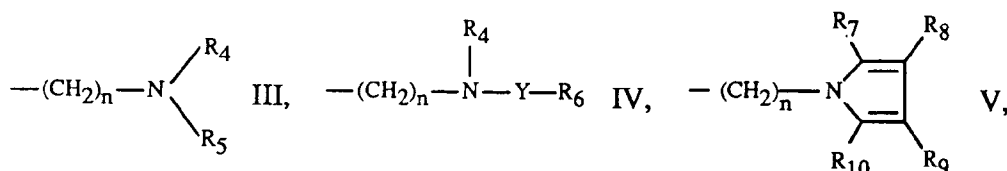
worin R_1 unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{18} -Aralkyl, $-\text{Si}(\text{R}_3)_4$, $-\text{Ge}(\text{R}_3)_4$ oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl $^\ominus$, Indenyl $^\ominus$ oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl $^\ominus$ bedeutet oder beide R_1 zusammen einen zweiwertigen Rest der Formel II bedeuten,



worin $Z-(\text{CH}_2)_m-$ mit $m = 1, 2$ oder 3 , gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C_2 - C_{12} -Alkyliden, $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$ oder $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$ bedeutet und

R_3 C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl bedeutet,

R_2 einen Phenylring bedeutet, der in beiden Orthopositionen zur Ti-C-Bindung mit Fluor substituiert ist und der ausserdem durch weitere Fluoratome, durch C_1 - C_4 -Alkyl oder durch eine der Gruppen III bis VII substituiert sein kann,



worin n eine ganze Zahl von 0 bis 6 bedeutet,

R_4 C_1 - C_{20} -Alkyl, C_3 - C_{10} -Cycloalkyl, C_4 - C_{20} -Cycloalkylalkyl, C_4 - C_{20} -Alkylcycloalkyl, C_5 - C_{20} -Alkylcycloalkylalkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_7 - C_{20} -Aralkyl, C_7 - C_{20} -Alkaryl, C_8 - C_{20} -Alkaralkyl, C_3 - C_{12} -Alkoxyalkyl, Tetrahydrofurfuryl oder einen Rest $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{C}_1$ - C_{12} -Alkyl mit $p = 1-20$ bedeutet, R_5 eine der für R_4 gegebenen Bedeutungen hat oder R_4 und R_5 zusammen C_3 - C_8 -Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S- oder -N(R_{14})- unterbrochen sein kann, oder R_4 und R_5 zusammen $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$ bedeuten,

Y -CO-, -CS-, -COO-, -CON(R_{14})-, -SO₂-, -SO₂N(R_{14})- oder $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$ bedeutet,

R_6 C_4 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkaryl, C_4 - C_{10} -Cycloalkyl, C_5 - C_{20} -Cycloalkylalkyl, C_5 - C_{20} -Alkylcycloalkyl, C_6 - C_{20} -Alkylcycloalkylalkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_7 - C_{20} -Aralkyl, C_7 - C_{20} -Alkaryl oder C_8 - C_{20} -Alkarylalkyl bedeutet, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio oder Halogen substituiert sein können,

oder R_5 und R_4 zusammen C_4 - C_8 -Alkylen bedeuten, das durch -O-, -S- oder -N(R_{14})-unterbrochen sein kann,

mit der Bedingung, dass das zu Y benachbarte C-Atom von R_5 kein H-Atom trägt, wenn Y -CO-, -CS- oder -SO₂- ist,

R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, unsubstituiertes oder durch C_2 - C_8 -Dialkylamino, Bis[2-(C_1 - C_4 -alkoxy)-ethyl]amino, Morpholino, Piperidino, C_2 - C_{12} -Alkoxy, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{C}_1$ - C_{12} -Alkyl mit $p = 1-20$, 1,3-Dioxolan-2-yl, C_1 - C_{12} -Alkylthio oder Halogen substituiertes C_1 - C_{18} -Alkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, C_7 - C_9 -Phenylalkyl oder C_7 - C_{12} -Alkylphenyl bedeuten, oder 2-Furyl oder $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$ bedeuten,

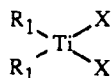
R_{11} unsubstituiertes oder durch Halogen, C_1 - C_{12} -Alkoxy oder C_2 - C_8 -Dialkylamino substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl, unsubstituiertes oder durch C_1 - C_8 -Alkoxy, $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p-\text{O}-\text{C}_1$ - C_{12} -Alkyl mit $p = 1-20$, C_1 - C_8 -Alkylthio, C_2 - C_8 -Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiertes C_6 - C_{14} -Aryl, C_7 - C_{20} -Aralkyl, C_7 - C_{20} -Alkaryl oder C_8 - C_{20} -Alkarylalkyl bedeutet,

R_{12} Wasserstoff ist oder eine der für R_{11} gegebenen Bedeutungen hat,

R_{13} C_1 - C_{18} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Cycloalkyl, C_2 - C_5 -Alkenyl, Glycidyl, $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{C}_1$ - C_{12} -Alkyl mit $p = 1-20$, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{20} -Aralkyl, C_7 - C_{20} -Alkaryl oder

C_8 - C_{20} -Alkarylalkyl bedeutet, wobei die Arylreste durch C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, C_2 - C_8 -Dialkylami-

no, Halogen oder Nitro substituiert sein können, oder R_{13} C₁-C₂₀-Halogenalkyl, -Si(R₃)₃, -Sn(R₃)₃ oder 2-Tetrahydropyranyl bedeutet und R_{14} C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₅-Alkaryl oder C₇-C₉-Phenylalkyl bedeutet, durch Umsetzung einer Verbindung der Formel VIII,

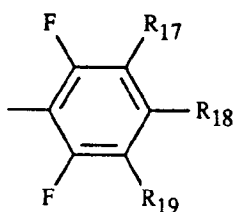


VIII

worin X Cl, Br oder J bedeutet, mit LiR₂, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Gemisch von 1 Mol-Aequivalent der Verbindung der Formel VIII und 2 Mol-Aequivalenten einer Verbindung HR₂ mit 2 bis 2,5 Mol-Aequivalenten eines Lithiumamides bei -30°C bis +25°C in einem inerten Lösungsmittel umsetzt und nach Abtrennen des gebildeten LiX das Titanocen in üblicher Weise isoliert,

wobei das Lithiumamid eine Verbindung der Formel LiN(R₁₅)(R₁₆) ist, worin R₁₅ und R₁₆ unabhängig voneinander in 1-Stellung verzweigtes Alkyl, Cyclohexyl oder Phenyl bedeuten oder R₁₅ und R₁₆ zusammen mit dem N-Atom ein 2,5-dialkyliertes Pyrrolidin oder ein 2,6-dialkyliertes oder 2,2,6,6-tetraalkyliertes Piperidin bedeutet.

2. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man pro Mol-Aequivalent der Verbindung der Formel VIII 2,0 bis 2,2 Mol-Aequivalente des Lithiumamides verwendet.
3. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man die Reaktion in Gegenwart eines polaren Lösungsmittels oder gegebenenfalls in einem Gemisch von polaren und unpolaren Lösungsmitteln ausführt.
4. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Verbindung der Formel VIII verwendet, worin X Chlor ist.
5. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lithiumamid Lithium-diisopropylamid, Lithium-cyclohexyl-isopropylamid, Lithium-dicyclohexylamid oder Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid, insbesondere Lithium-diisopropylamid, verwendet.
6. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₁ Cyclopentadienyl[⊖] oder durch C₁-C₄-Alkyl substituiertes Cyclopentadienyl[⊖], insbesondere Methylcyclopentadienyl[⊖], bedeutet.
7. Verfahren gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R₂ ein einwertiger Rest der Formel IX ist,



IX

worin R₁₇, R₁₈ und R₁₉ unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor, C₁-C₄-Alkyl oder eine Gruppe der Formel III-VII bedeuten.

8. Verfahren gemäss Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Formel IX R₁₇ oder R₁₈ eine Gruppe der Formel III-VII ist und die anderen Reste R₁₇, R₁₈ und R₁₉ Wasserstoff oder Fluor bedeuten.
9. Verfahren gemäss Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass R₁₇ oder R₁₈ eine Gruppe der Formel III-VII ist, worin n 0 oder 1 ist,
 R_4 C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₁₂-Alkoxy, Phenyl, C₇-C₉-Phenylalkyl, Cycloalkyl, Cyclohexylmethyl oder eine Gruppe -(CH₂CH₂O)_p-C₁-C₄-Alkyl mit p = 1-5 bedeutet,
 R_5 eine der für R_4 gegebenen Bedeutungen hat oder R_4 und R_5 zusammen C₄-C₅-Alkylen bedeuten, das durch -O- oder -N(R₁₄)- unterbrochen sein kann, wobei R₁₄ C₁-C₄-Alkyl bedeutet,
Y -CO-, -SO₂- oder -COO- bedeutet,

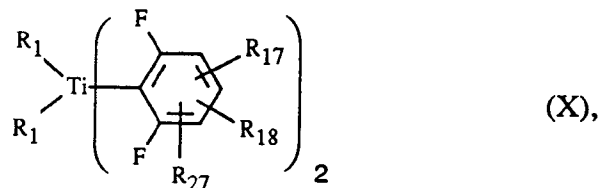
R_6 C_4 - C_{12} -Alkyl, Phenyl oder durch CH_3 , CH_3O oder Cl substituiertes Phenyl oder C_1 - C_8 -Halogenalkyl bedeutet oder R_6 und R_4 zusammen C_4 - C_8 -Alkylen bedeuten, mit der Bedingung, dass das zu Y benachbarte C-Atom von R_6 kein H-Atom trägt,

R_7 , R_8 , R_9 und R_{10} unabhängig voneinander Wasserstoff, C_1 - C_8 -Alkyl, C_2 - C_{12} -Alkoxyalkyl, C_2 - C_4 -Alkenyl, Phenyl oder 2-Furyl bedeuten,

R_{11} unsubstituiertes oder durch C_1 - C_{12} -Alkyl, C_1 - C_4 -Alkoxy, C_1 - C_4 -Alkylthio, Halogen oder Nitro substituiertes Phenyl bedeutet, R_{12} Wasserstoff ist und

R_{12} C_1 - C_{14} -Alkyl, $-(CH_2CH_2O)_p$ - C_1 - C_{12} -Alkyl mit $p = 1-20$, Phenyl, Benzyl, 2-Tetrahydropyranyl oder $-Si(CH_3)_3$ bedeutet.

10. Verfahren zur Herstellung von Titanocenen der Formel X



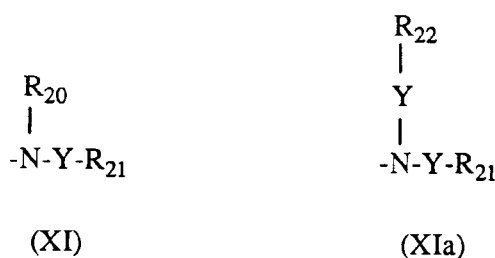
worin R_1 unsubstituiertes oder ein- oder mehrfach durch C_1 - C_{18} -Alkyl, C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_2 - C_{18} -Alkenyl, C_5 - C_8 -Cycloalkyl, C_6 - C_{10} -Aryl, C_7 - C_{16} -Aralkyl, $-Si(R_3)_4$, $-Ge(R_3)_4$ oder Halogen substituiertes Cyclopentadienyl $^{\ominus}$, Indenyl $^{\ominus}$ oder 4,5,6,7-Tetrahydroindenyl $^{\ominus}$ bedeutet oder beide R_1 zusammen einen zweiwertigen Rest der Formel II bedeuten,



worin $Z-(CH_2)_m-$ mit $m = 1, 2$ oder 3 , gegebenenfalls mit Phenyl substituiertes C_2 - C_{12} -Alkyliden, $-Si(R_3)_2-$ oder $-Si(R_3)_2-O-Si(R_3)_2-$ bedeutet und

R_3 C_1 - C_{12} -Alkyl oder C_6 - C_{10} -Aryl bedeutet,

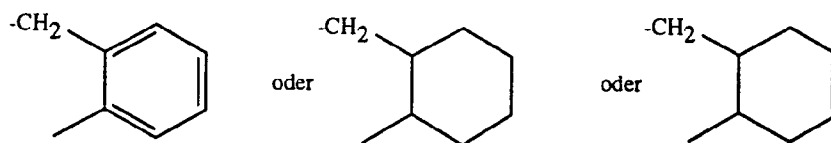
R_{17} und R_{18} unabhängig voneinander Wasserstoff, Fluor oder C_1 - C_4 -Alkyl, und R_{27} -NH $_2$ oder eine Gruppe der Formel XI oder XIa bedeuten



worin R_{20} Wasserstoff, lineares oder verzweigtes C_1 - C_{20} -Alkyl, C_2 - C_{20} -Alkenyl, C_3 - C_8 -Cycloalkyl, C_4 - C_{20} -Cycloalkylalkyl oder -Alkylcycloalkyl, C_5 - C_{20} -Alkylcycloalkylalkyl, C_6 - C_{20} -Cycloalkenylalkyl, C_6 - C_{14} -Aryl, C_7 - C_{20} -Aralkyl oder -Alkaryl, C_8 - C_{20} -Alkaralkyl oder C_3 - C_{12} -Trialkylsilyl darstellt, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch C_1 - C_{18} -Alkoxy, C_1 - C_{18} -Alkylthio, C_1 - C_{18} -Alkylsulfonyl, C_6 - C_{10} -Arylsulfonyl, C_7 - C_{20} -Alkarylsulfonyl, 2-Tetrahydrofuranyl oder Cyano substituiert sind,

R_{21} eine der für R_{20} gegebenen Bedeutungen hat oder C_1 - C_{20} -Halogenalkyl, durch $-CO$ -unterbrochenes C_2 - C_{20} -Alkyl oder durch $-COOH$ oder $-COOR_{23}$ substituiertes C_1 - C_{12} -Alkyl ist, worin R_{23} C_1 - C_{12} -Alkyl, C_5 - C_{12} -Cycloalkyl, C_6 - C_{16} -Aryl oder C_7 - C_{16} -Aralkyl ist, und im Falle, dass Y $-CO-$, $-CS-$ oder $-SO_2-$ ist, auch $-NR_{24}R_{25}$ bedeuten kann, worin R_{24} und R_{25} unabhängig voneinander eine der für R_{20} gegebenen Bedeutungen haben oder R_{24} und R_{25} zusammen C_3 - C_7 -Alkylen bedeuten, das durch $-O-$, $-S-$ oder $-N(R_{26})-$ unterbrochen werden kann, worin R_{26} Wasserstoff, C_1 - C_{12} -Alkyl, C_3 - C_{12} -Alkenyl, C_7 - C_{12} -Aralkyl oder C_2 - C_{20} -Alkanoyl bedeutet, oder R_{20} und R_{21} zusammen lineares oder verzweigtes C_2 - C_8 -Alkylen oder durch Ha-

logen, C₁-C₄-Alkoxy, Allyloxy oder -NR₂₄R₂₅ substituiertes C₂-C₈-Alkylen oder einen zweiwertigen Rest der Formel

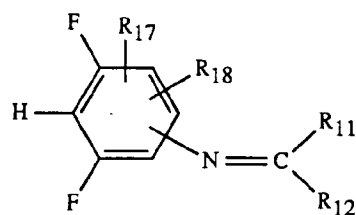


bedeuten, oder -Y-R₂₁ für R₂₀ mit Ausnahme von Wasserstoff steht

Y eine Gruppe -CO-, -CS-, -COO-, -SO₂- oder -Si(R₂₃)₂- bedeutet, worin R₂₃ die zuvor gegebene Bedeutung hat,

R₂₂ eine der für R₂₁ gegebenen Bedeutungen hat oder

R₂₂ und R₂₁ zusammen C₁-C₈-Alkandiyl, C₂-C₈-Alkendiyl, C₆-C₁₄-Arendiyl, C₄-C₁₂-Cycloalkandiyl, C₅-C₁₂-Cycloalkendiyl, C₆-C₁₄-Cycloalkadiendiyl, C₇-C₂₀-Bicycloalkandiyl, C₇-C₂₀-Bicycloalkendiyl oder durch -O-, -S- oder -N(R₂₆)- unterbrochenes C₂-C₄-Alkandiyl bedeuten, wobei diese Reste unsubstituiert oder durch einen oder mehrere der Substituenten Halogen, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₁-C₂₀-Alkyl, C₃-C₂₀-Alkenyl oder C₆-C₁₄-Aryl substituiert sind, dadurch gekennzeichnet, dass man 1 Mol-Äquivalent einer Verbindung der Formel (R₁)₂TiX₂, worin R₁ die oben angegebene Bedeutung hat und X Cl, Br oder J bedeutet, und 2 Mol-Äquivalente eines Azomethins der Formel XII



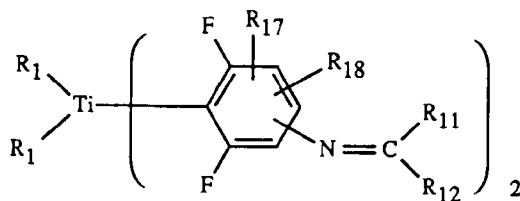
(XII),

worin

R₁₁ unsubstituiertes oder durch Halogen, C₁-C₁₂-Alkoxy oder C₂-C₈-Dialkylamino substituiertes C₁-C₁₂-Alkyl, unsubstituiertes oder durch C₁-C₈-Alkoxy, -(OCH₂CH₂)_p-O-C₁-C₁₂-Alkyl mit p = 1-20, C₁-C₈-Alkylthio, C₂-C₈-Dialkylamino, Halogen oder Nitro substituiertes C₆-C₁₄-Aryl, C₇-C₂₀-Aralkyl, C₇-C₂₀-Alkaryl oder C₈-C₂₀-Alkarylalkyl bedeutet,

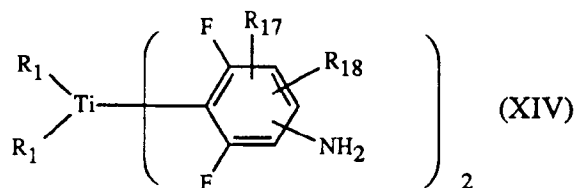
R₁₂ Wasserstoff ist oder eine der für R₁₁ gegebenen Bedeutungen hat,

mit 2 bis 2,5 Mol-Äquivalenten eines Lithiumamides der Formel LiN(R₁₅)(R₁₆), worin R₁₅ und R₁₆ wie in Anspruch 1 definiert sind, bei -30°C bis 25°C in einem inerten Lösungsmittel zu einem Titanocen der Formel XIII



(XIII),

worin R₁₇, R₁₈, R₁₁ und R₁₂ die oben angegebene Bedeutung haben, umsetzt, letzteres hydrolysiert und gegebenenfalls das so erhaltene NH₂-Produkt der Formel



nach bekannten Alkylierungs- und Acylierungsmethoden in die Verbindung der Formel X überführt.

Claims

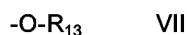
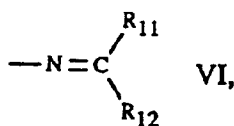
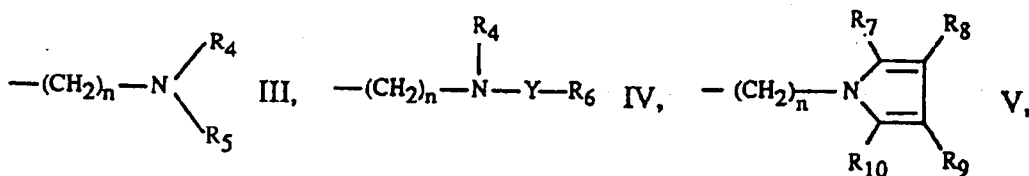
1. A process for the preparation of a titanocene of the formula I



in which R_1 is cyclopentadienyl[⊖], indenyl[⊖] or 4,5,6,7-tetrahydroindenyl[⊖], each of which is unsubstituted or monosubstituted or polysubstituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{18} alkoxy, C_2 - C_{18} alkenyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, C_6 - C_{10} aryl, C_7 - C_{16} aralkyl, $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$, $-\text{Ge}(\text{R}_3)_3$ or halogen, or both R_1 radicals together are a divalent radical of the formula II

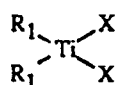


in which Z is $-(\text{CH}_2)_m-$ where m = 1, 2 or 3, unsubstituted or phenyl-substituted C_2 - C_{12} alkylidene, $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$ or $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$, and R_3 is C_1 - C_{12} alkyl or C_6 - C_{10} aryl, R_2 is a phenyl ring which is substituted by fluorine in both the ortho positions to the Ti-C bond and which, in addition, may be substituted by further fluorine atoms, by C_1 - C_4 alkyl or by one of the groups III to VII,



in which n is an integer from 0 to 6, R_4 is C_1 - C_{20} alkyl, C_3 - C_{10} cycloalkyl, C_4 - C_{20} cycloalkylalkyl, C_4 - C_{20} alkylcycloalkyl, C_5 - C_{20} alkylcycloalkylalkyl, C_6 - C_{14} aryl, C_7 - C_{20} aralkyl, C_8 - C_{20} alkaralkyl, C_3 - C_{12} alkoxyalkyl, tetrahydrofurfuryl or a $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-\text{C}_1$ - C_{12} alkyl radical where p = 1-20, R_5 has one of the meanings given for R_4 , or R_4 and R_5 together are C_3 - C_8 alkylene, which may be interrupted by -O-, -S- or -N(R_{14})-, or R_4 and R_5 together are $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$, Y is -CO-, -CS-, -COO-, -CON(R_{14})-, -SO₂-, -SO₂N(R_{14})- or $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$, R_5 is C_4 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{20} alkaryl, C_4 - C_{10} cycloalkyl, C_5 - C_{20} cycloalkylalkyl, C_5 - C_{20} alkylcycloalkyl, C_6 - C_{20} alkylcycloalkylalkyl, C_6 - C_{14} aryl, C_7 - C_{20} aralkyl, C_7 - C_{20} alkaryl or C_8 - C_{20} alkarylalkyl, it being possible for these radicals to be unsubstituted or substituted by C_1 - C_{18} alkoxy, C_1 - C_{18} alkylthio or halogen, or R_6 and R_4 together are C_4 - C_8 alkylene, which may be interrupted by -O-, -S- or -N(R_{14})-, with

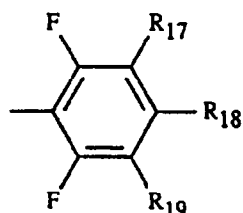
the proviso that the C atom of R₆ which is adjacent to Y does not carry an H atom if Y is -CO-, -CS- or -SO₂-, R₇, R₈, R₉ and R₁₀, independently of one another, are hydrogen, C₁-C₁₈alkyl, C₂-C₅alkenyl, C₇-C₉phenylalkyl or C₇-C₁₂alkylphenyl, each of which is unsubstituted or substituted by C₂-C₈dialkylamino, bis[2-(C₁-C₄alkoxy)ethyl]amino, morpholino, piperidino, C₂-C₁₂alkoxy, -(OCH₂CH₂)_p-O-C₁-C₁₂alkyl where p = 1-20, 1,3-dioxolan-2-yl, C₁-C₁₂alkylthio or halogen, or are 2-furyl or -Si(R₃)₃, R₁₁ is C₁-C₁₂alkyl which is unsubstituted or substituted by halogen, C₁-C₁₂alkoxy or C₂-C₈dialkylamino, or C₆-C₁₄aryl, C₇-C₂₀alkyl, C₇-C₂₀alkaryl or C₈-C₂₀alkarylalkyl, each of which is unsubstituted or substituted by C₁-C₈alkoxy, -(OCH₂CH₂)_p-O-C₁-C₁₂alkyl where p = 1-20, C₁-C₈alkylthio, C₂-C₈dialkylamino, halogen or nitro, R₁₂ is hydrogen or has one of the meanings given for R₁₁, R₁₃ is C₁-C₁₈alkyl, C₃-C₁₂cycloalkyl, C₂-C₅alkenyl, glycidyl, -(CH₂CH₂O)_p-C₁-C₁₂alkyl where p = 1-20, C₆-C₁₀aryl, C₇-C₂₀alkyl, C₇-C₂₀alkaryl or C₈-C₂₀alkarylalkyl, it being possible for the aryl radicals to be substituted by C₁-C₄alkoxy, C₁-C₄alkylthio, C₂-C₈dialkylamino, halogen or nitro, or R₁₃ is C₁-C₂₀haloalkyl, -Si(R₃)₃, -Sn(R₃)₃ or 2-tetrahydropyranyl, and R₁₄ is C₁-C₁₂alkyl, C₃-C₅alkaryl or C₇-C₉phenylalkyl, by reacting a compound of the formula VIII



VIII

in which X is Cl, Br or I, with LiR₂, which comprises reacting a mixture of 1 mole-equivalent of the compound of the formula VIII and 2 mole-equivalents of a compound HR₂ with 2 to 2.5 mole-equivalents of a lithium amide at -30°C to +25°C in an inert solvent and isolating the titanocene in a conventional manner after separating off the LiX formed, the lithium amide being a compound of the formula LiN(R₁₅)(R₁₆), in which R₁₅ and R₁₆, independently of one another, are 1-branched alkyl, cyclohexyl or phenyl, or R₁₅ and R₁₆, together with the N atom, are a 2,5-dialkylated pyrrolidine or a 2,6-dialkylated or 2,2,6,6-tetraalkylated piperidine.

2. A process according to claim 1, wherein 2.0 to 2.2 mole-equivalents of the lithium amide are used per mole-equivalent of the compound of the formula VIII.
3. A process according to claim 1, wherein the reaction is carried out in the presence of a polar solvent or, if appropriate, in a mixture of polar and non-polar solvents.
4. A process according to claim 1, wherein a compound of the formula VIII is used in which X is chlorine.
5. A process according to claim 1, wherein the lithium amide used is lithium diisopropylamide, lithium cyclohexylisopropylamide, lithium dicyclohexylamide or lithium 2,2,6,6-tetramethylpiperidide, in particular lithium diisopropylamide.
6. A process according to claim 1, wherein R₁ is cyclopentadienyl[⊖] or C₁-C₄alkyl-substituted cyclopentadienyl[⊖], in particular methylcyclopentadienyl[⊖].
7. A process according to claim 1, wherein R₂ is a monovalent radical of the formula IX



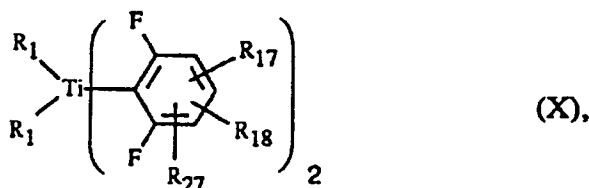
IX

in which R₁₇, R₁₈ and R₁₉, independently of one another, are hydrogen, fluorine, C₁-C₄alkyl or a group of the formula III-VII.

8. A process according to claim 7, wherein, in the formula IX, R₁₇ or R₁₈ is a group of the formula III-VII, and the other radicals R₁₇, R₁₈ and R₁₉ are hydrogen or fluorine.

9. A process according to claim 8, wherein R_{17} or R_{18} is a group of the formula III-VII in which n is 0 or 1, R_4 is C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} alkoxy, phenyl, C_7 - C_9 phenylalkyl, cycloalkyl, cyclohexylmethyl or a $-(CH_2CH_2O)_p$ - C_1 - C_4 alkyl group where $p = 1-5$, R_5 has one of the meanings given for R_4 , or R_4 and R_5 together are C_4 - C_8 alkylene, which may be interrupted by $-O-$ or $-N(R_{14})-$ where R_{14} is C_1 - C_4 alkyl, Y is $-CO-$, $-SO_2-$ or $-COO-$, R_6 is C_4 - C_{12} alkyl, phenyl, or CH_3- , CH_3O- or Cl -substituted phenyl or C_1 - C_8 haloalkyl, or R_5 and R_4 together are C_4 - C_8 alkylene, with the proviso that the C atom of R_5 which is adjacent to Y does not carry an H atom, R_7 , R_8 , R_9 and R_{10} , independently of one another, are hydrogen, C_1 - C_8 alkyl, C_2 - C_{12} alkoxyalkyl, C_2 - C_4 alkenyl, phenyl or 2-furyl, R_{11} is phenyl which is unsubstituted or substituted by C_1 - C_{12} alkyl, C_1 - C_4 alkoxy, C_1 - C_4 alkylthio, halogen or nitro, R_{12} is hydrogen, and R_{13} is C_1 - C_{14} alkyl, $-(CH_2CH_2O)_p$ - C_1 - C_{12} alkyl where $p = 1-20$, phenyl, benzyl, 2-tetrahydropyranyl or $-Si(CH_3)_3$.

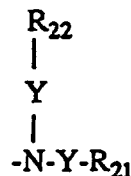
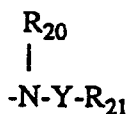
10. A process for the preparation of a titanocene of the formula X



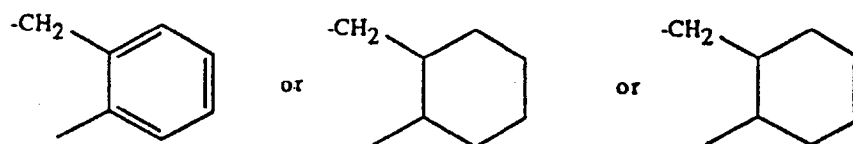
in which R_1 is cyclopentadienyl $^\ominus$, indenyl $^\ominus$ or 4,5,6,7-tetrahydroindenyl $^\ominus$, each of which is unsubstituted or monosubstituted or polysubstituted by C_1 - C_{18} alkyl, C_1 - C_{18} alkoxy, C_2 - C_{18} alkenyl, C_5 - C_8 cycloalkyl, C_6 - C_{10} aryl, C_7 - C_{16} aralkyl, $-Si(R_3)_3$, $-Ge(R_3)_3$ or halogen, or the two R_1 radicals together are a divalent radical of the formula II



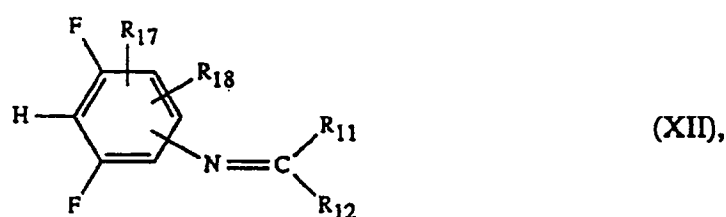
in which Z is $-(CH_2)_m-$ where $m = 1, 2$ or 3 , unsubstituted or phenyl-substituted C_2 - C_{12} alkylidene, $-Si(R_3)_2-$ or $-Si(R_3)_2O-Si(R_3)_2-$, and R_3 is C_1 - C_{12} alkyl or C_6 - C_{10} aryl, R_{17} and R_{18} , independently of one another, are hydrogen, fluorine or C_1 - C_4 alkyl, and R_{27} is $-NH_2$ or a group of the formula XI or XIa



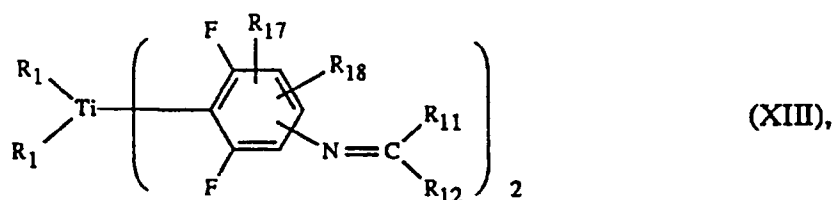
in which R_{20} is hydrogen, linear or branched C_1 - C_{20} alkyl, C_2 - C_{20} alkenyl, C_3 - C_8 cycloalkyl, C_4 - C_{20} cycloalkylalkyl or -alkylcycloalkyl, C_5 - C_{20} alkylcycloalkylalkyl, C_6 - C_{20} cycloalkenylalkyl, C_6 - C_{14} aryl, C_7 - C_{20} aralkyl or -alkaryl, C_8 - C_{20} alkaralkyl or C_3 - C_{12} trialkylsilyl, these radicals being unsubstituted or substituted by C_1 - C_{18} alkoxy, C_1 - C_{18} alkylthio, C_1 - C_{18} alkylsulfonyl, C_6 - C_{10} arylsulfonyl, C_7 - C_{20} alkarylsulfonyl, 2-tetrahydrofuryl or cyano, R_{21} has one of the meanings given for R_{20} or is C_1 - C_{20} haloalkyl, C_2 - C_{20} alkyl which is interrupted by $-CO-$ or C_1 - C_{12} alkyl which is substituted by $-COOH$ or $-COOR_{23}$, in which R_{23} is C_1 - C_{12} alkyl, C_5 - C_{12} cycloalkyl, C_6 - C_{16} aryl or C_7 - C_{16} aralkyl, and, in the case where Y is $-CO-$, $-CS-$ or $-SO_2-$, may alternatively be $-NR_{24}R_{25}$ in which R_{24} and R_{25} , independently of one another, have one of the meanings given for R_{20} , or R_{24} and R_{25} together are C_3 - C_7 alkylene, which may be interrupted by $-O-$, $-S-$ or $-N(R_{26})-$ in which R_{26} is hydrogen, C_1 - C_{12} alkyl, C_3 - C_{12} alkenyl, C_7 - C_{12} aralkyl or C_2 - C_{20} alkanoyl, or R_{20} and R_{21} together are linear or branched C_2 - C_8 alkylene, C_2 - C_8 alkylene which is substituted by halogen, C_1 - C_4 alkoxy, allyloxy or $-NR_{24}R_{25}$, or are a divalent radical of the formula



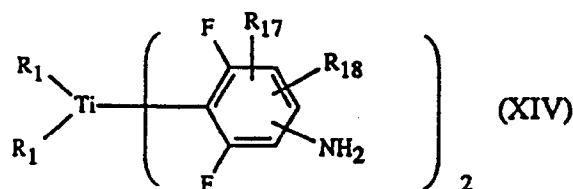
or -Y-R₂₁ is R₂₀ with the exception of hydrogen, Y is a -CO-, -CS-, -COO-, -SO₂- or -Si(R₂₃)₂- group, in which R₂₃ is as defined above, R₂₂ has one of the meanings given for R₂₁, or R₂₂ and R₂₁ together are C₁-C₈alkanediyl, C₂-C₈alkenediyl, C₆-C₁₄arenediyl, C₄-C₁₂cycloalkanediyl, C₅-C₁₂cycloalkenediyl, C₆-C₁₄cycloalkadienediyl, C₇-C₂₀bicycloalkanediyl, C₇-C₂₀bicycloalkenediyl or C₂-C₄alkanediyl which is interrupted by -O-, -S- or -N(R₂₆)-, these radicals being unsubstituted or substituted by one or more of the substituents halogen, C₁-C₁₀alkoxy, C₁-C₂₀alkyl, C₃-C₂₀alkenyl or C₆-C₁₄aryl, which comprises reacting 1 mole-equivalent of a compound of the formula (R₁)₂TiX₂, in which R₁ is as defined above and X is Cl, Br or I, and 2 mole-equivalents of an azomethine of the formula XII



25 in which R₁₁ is C₁-C₁₂alkyl which is unsubstituted or substituted by halogen, C₁-C₁₂alkoxy or C₂-C₈dialkylamino, or C₈-C₁₄aryl, C₇-C₂₀aralkyl, C₇-C₂₀alkaryl or C₈-C₂₀alkarylalkyl, each of which is unsubstituted or substituted by C₁-C₈alkoxy, -(OCH₂CH₂)_p-O-C₁-C₁₂alkyl where p = 1-20, C₁-C₈alkylthio, C₂-C₈dialkylamino, halogen or nitro, and R₁₂ is hydrogen or has one of the meanings given for R₁₁, with 2 to 2.5 mole-equivalents of a lithium amide of the formula LiN(R₁₅)(R₁₆) in which R₁₅ and R₁₆ are as defined in claim 1, at -30°C to 25°C in an inert solvent to give a titanocene of the formula XIII



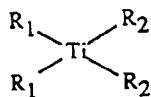
40 in which R₁₇, R₁₈, R₁₁ and R₁₂ are as defined above, hydrolysing the latter, and, if desired, converting the resultant NH₂ product of the formula



50 into the compound of the formula X by known alkylation and acylation methods.

55 Revendications

1. Procédé pour la préparation de titanocènes de formule I

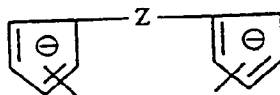


I

5

dans laquelle R_1 signifie un 4,5,6,7-tétrahydroindényle[⊖], un indényle[⊖] ou un cyclopentadiényle[⊖] non substitué ou substitué une ou plusieurs fois par les alkyle en C_1-C_{18} , alcoxy en C_1-C_{18} , alcényle en C_2-C_{18} , cycloalkyle en C_5-C_8 , aryle en C_6-C_{10} , aralkyle en C_7-C_{16} , $-\text{Si}(\text{R}_3)_4$, $-\text{Ge}(\text{R}_3)_4$ ou halogène, ou les deux R_1 ensemble représentent un radical bivalent de formule II

10



II

15

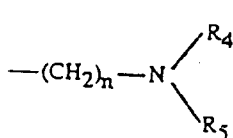
dans laquelle $Z-(\text{CH}_2)_m-$ avec $m = 1, 2$ ou 3 signifie un alkylidène en C_2-C_{12} éventuellement substitué par un phényle, $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$ ou $\text{Si}(\text{R}_3)_2-\text{O}-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$ et

R_3 signifie les alkyle en C_1-C_{12} ou aryle en C_6-C_{10} ,

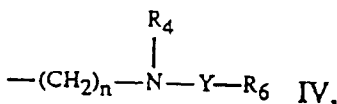
20

R_2 signifie un cycle de phényle pouvant être substitué dans les deux positions ortho par rapport à la liaison Ti-C par le fluor et pouvant en outre être substitué par d'autres atomes de fluor, par des alkyle en C_1-C_4 ou des groupes de formules III à VII

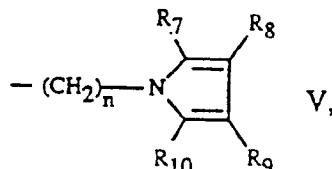
25



III,

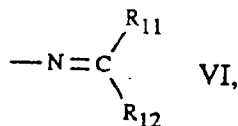


IV,



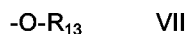
V,

30



VI,

35



VII

où n représente un nombre entier de zéro à 6,

R_4 signifie les alkyle en C_1-C_{20} , cycloalkyle en C_3-C_{10} , cycloalkylalkyle en C_4-C_{20} , alkylcycloalkyle en C_4-C_{20} , alkylcycloalkylalkyle en C_5-C_{20} , aryle en C_6-C_{14} , aralkyle en C_7-C_{20} , alcaryle en C_7-C_{20} , alcaralkyle en C_8-C_{20} , alcoxyalkyle en C_3-C_{12} , le tétrahydrofurfuryle ou un radical $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_p-$ (alkyle en C_1-C_{12}) avec $p = 1 - 20$,

40

R_5 a l'une des significations données pour R_4 , ou R_4 et R_5 ensemble signifient un alkylène en C_3-C_8 , qui peut être interrompu par $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ ou $-\text{N}(\text{R}_{14})-$, ou R_4 et R_5 ensemble représentent $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$, Y représente $-\text{CO}-$, $-\text{CS}-$, $-\text{COO}-$, $-\text{CON}(\text{R}_{14})-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{SO}_2\text{N}(\text{R}_{14})-$ ou $-\text{Si}(\text{R}_3)_2-$,

45

R_6 représente les alkyle en C_4-C_{20} , alcaryle en C_2-C_{20} , cycloalkyle en C_4-C_{10} , cycloalkylalkyle en C_5-C_{20} , alkylcycloalkyle en C_5-C_{20} , alkylcycloalkylalkyle en C_6-C_{20} , aryle en C_6-C_{14} , aralkyle en C_7-C_{20} , alcaryle en C_7-C_{20} ou alcarylalkyle en C_8-C_{20} , ces radicaux pouvant être non substitués ou substitués par des alcoxy en C_1-C_{18} , alkylthio en C_1-C_{18} ou halogène,

50

ou R_6 et R_4 ensemble signifient un alkylène en C_4-C_8 qui peut être interrompu par $-\text{O}-$, $-\text{S}-$ ou $-\text{N}(\text{R}_{14})-$, à la condition que l'atome de carbone du R_6 voisin de Y ne porte pas d'atomes d'hydrogène, lorsque Y est $-\text{CO}-$, $-\text{CS}-$ ou $-\text{SO}_2-$,

55

R_7 , R_8 , R_9 et R_{10} indépendamment l'un de l'autre signifient l'hydrogène, les alkylphényle en C_7-C_{12} , phénylalkyle en C_7-C_9 , alcényle en C_2-C_5 , alkyle en C_1-C_{18} non substitués ou substitués par les dialkylamino en C_2-C_8 , bis [2-(alcoxy en C_1-C_4)-éthyl]amino, morpholino, pipéridino, alcoxy en C_2-C_{12} , $-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_p-$ O-(alkyle en C_1-C_{12}) avec $p = 1-20$, 1,3-dioxolanne-2-yle, alkylthio en C_1-C_{12} ou halogène, ou représentent le 2-furyle ou $-\text{Si}(\text{R}_3)_3$,

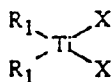
R_{11} représente les alkyle en C_1-C_{12} non substitué ou substitué par des halogène, alcoxy en C_1-C_{12} ou dialkylamino en C_2-C_8 , alcaryle en C_7-C_{20} , aralkyle en C_7-C_{20} ou aryle en C_6-C_{14} non substitué ou subs-

titué par des alcoxy en C₁-C₈, -(OCH₂CH₂)_p-O-(alkyle en C₁-C₁₂) avec p = 1-20, alkylthio en C₁-C₈, dialkylamino en C₂-C₈, halogène ou nitro,

R₁₂ est l'hydrogène ou a l'une des significations données pour R₁₁,

R₁₃ représente les alkyle en C₁-C₁₈, cycloalkyle en C₃-C₁₂, alcényle en C₂-C₅, glycidyle, -(CH₂CH₂O)_p-(alkyle en C₁-C₁₂) avec p = 1-20, aryle en C₆-C₁₀, aralkyle en C₇-C₂₀, alcaryle en C₇-C₂₀, alcarylalkyle en C₈-C₂₀, les radicaux aryle pouvant être substitués par des alcoxy en C₁-C₄, alkylthio en C₁-C₄, dialkylamino en C₂-C₈, halogène ou nitro, ou R₁₃ signifie un halogéno-alkyle en C₁-C₂₀, -Si(R₃)₃, -Sn(R₃)₃ ou le 2-tétrahydropyranyle et

R₁₄ signifie les alkyle en C₁-C₁₂, alcaryle en C₃-C₅ ou phénylalkyle en C₇-C₉, par réaction du composé de formule VIII

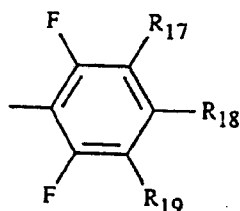


VIII

dans laquelle X signifie Cl, Br ou J, avec LiR₂, caractérisé en ce qu'on fait réagir un mélange de 1 mole-équivalent du composé de formule VIII et de 2 moles-équivalents d'un composé HR₂ avec 2 à 2,5 moles-équivalents d'une amidure de lithium à des températures de -30°C à +25°C dans un solvant inerte et, après avoir séparé le LiX formé, on isole le titanocène de façon usuelle,

l'amidure de lithium étant un composé de formule LiN(R₁₅)(R₁₆), où R₁₅ et R₁₆ indépendamment l'un de l'autre signifient un phényle, un cyclohexyle ou un alkyle ramifié en position 1, ou R₁₅ et R₁₆ ensemble avec l'atome de N signifient une pyrrolidine dialkylée en positions 2,5 ou une pipéridine dialkylée en positions 2,6 ou tétraalkylée en positions 2,2,6,6.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que pour 1 mole-équivalent de composé de formule VIII, on utilise 2,0 à 2,2 moles-équivalents d'amidure de lithium.
3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on réalise la réaction en présence d'un solvant polaire ou éventuellement dans un mélange de solvants polaires et non polaires.
4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise un composé de formule VIII, dans laquelle X est le chlore.
5. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise en tant qu'amidure de lithium le diisopropylamidure de lithium, le cyclohexylisopropylamidure de lithium, le dicyclohexylamidure de lithium ou le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridide de lithium, plus particulièrement le diisopropylamidure de lithium.
6. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R₁ signifie le cyclopentadiényle[⊖] ou un cyclopentadiényle[⊖] substitué par un alkyle en C₁-C₄, plus particulièrement le méthylcyclopentadiényle[⊖].
7. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que R₂ est un radical monovalent de formule IX



IX

dans laquelle R₁₇, R₁₈ et R₁₉ indépendamment l'un de l'autre signifient l'hydrogène, le fluor, un alkyle en C₁-C₄ ou un groupe de formules III à VII.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que dans la formule IX R₁₇ ou R₁₈ signifient un groupe de formules III à VII et les autres radicaux R₁₇, R₁₈ et R₁₉ signifient l'hydrogène ou le fluor.
9. Procédé selon la revendication 8, caractérisé en ce que R₁₇ ou R₁₈ sont un groupe de formules III à VII où n est 0 ou 1,

R₄ signifie les alkyle en C₁-C₁₂, alcoxy en C₃-C₁₂, phényle, phénylalkyle en C₇-C₉, cycloalkyle, cyclohexyl-méthyle ou un groupe -(CH₂CH₂O)_p-(alkyle en C₁-C₄) avec p = 1-5,

R₅ a l'une des significations données pour R₄, ou R₄ et R₅ ensemble signifient un alkylène en C₄-C₅, qui peut être interrompu par -O- ou -N(R₁₄)-, R₁₄ signifiant un alkyle en C₁-C₄,

Y signifie -CO-, -SO₂- ou -COO-,

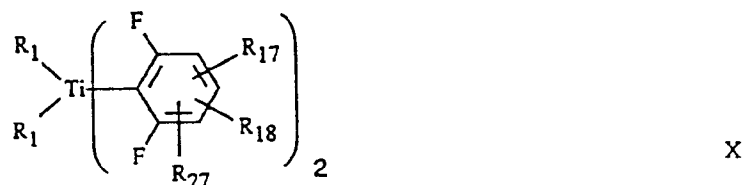
R₆ signifie les alkyle en C₄-C₁₂, phényle ou phényle substitué par CH₃, CH₃O ou Cl, ou halogéno-alkyle en C₁-C₈, ou R₆ et R₄ ensemble signifient un alkylène en C₄-C₈, à la condition que l'atome de carbone du R₆ voisin de Y ne porte pas d'atomes de H,

R₇, R₈, R₉ et R₁₀ indépendamment l'un de l'autre signifient l'hydrogène, les alkyle en C₁-C₈, alcoxyalkyle en C₂-C₁₂, alcényle en C₂-C₄, phényle ou le 2-furyle,

R₁₁ signifie un phényle non substitué ou substitué par des alkyle en C₁-C₁₂, alcoxy en C₁-C₄, alkylthio en C₁-C₄, halogène ou nitro, R₁₂ est l'hydrogène, et

R₁₃ signifie un alkyle en C₁-C₁₄, -(CH₂CH₂O)_p-(alkyle en C₁-C₁₂) avec p = 1-20, un phényle, un benzyle, le 2-tétrahydropyranyloxy ou -Si(CH₃)₃.

10. Procédé pour la préparation de titanocènes de formule X

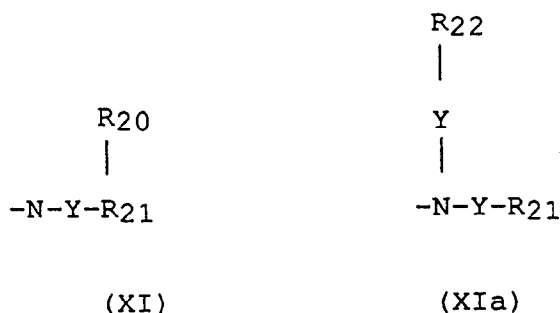


dans laquelle R₁ représente un 4,5,6,7-tétrahydroindényle[⊖], un indényle[⊖] ou un cyclopentadiényle[⊖] non substitué ou substitué une ou plusieurs fois par des alkyle en C₁-C₁₈, alcoxy en C₁-C₁₈, alcényle en C₂-C₁₈, cycloalkyle en C₅-C₈, aryle en C₆-C₁₀, aralkyle en C₇-C₁₆, -Si(R₃)₄, -Ge(R₃)₄ ou halogène, ou les deux R₁ ensemble signifient un radical bivalent de formule II



où Z-(CH₂)_m avec m = 1, 2 ou 3, signifie un alkyldène en C₂-C₁₂ éventuellement substitué par un phényle, -Si(R₃)₂- ou -Si(R₃)₂-O-Si(R₃)₂- et

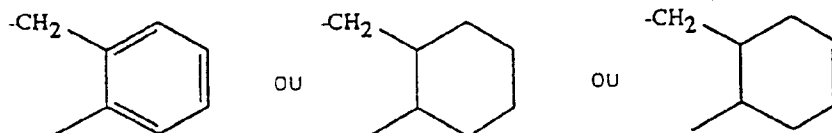
R₃ signifie un alkyle en C₁-C₁₂ ou un aryle en C₆-C₁₀, R₁₇ et R₁₈ indépendamment l'un de l'autre signifient l'hydrogène, le fluor ou un alkyle en C₁-C₄, et R₂₇ représente -NH₂ ou un groupe de formule XI ou XIa



dans lesquelles R₂₀ représente l'hydrogène, les trialkylsilyle en C₃-C₁₂, alcaralkyle en C₈-C₂₀ aralkyle ou alcaryle en C₇-C₂₀, aryle en C₆-C₁₄, cycloalcénylalkyle en C₆-C₂₀, alkylcycloalkylalkyle en C₅-C₂₀, cyclo-alkylalkyle ou alkylcyclo-alkyle en C₄-C₂₀, cyclo-alkyle en C₃-C₈, alcényle en C₂-C₂₀, alkyle en C₁-C₂₀ linéaire ou ramifié, ces radicaux étant non substitués ou substitués par des alcoxy en C₁-C₁₈, alkylthio en C₁-C₁₈, alkylsulfonyl en C₁-C₁₈, arylsulfonyl en C₆-C₁₀, alcarylsulfonyl en C₇-C₂₀, le 2-tétrahydrofuranyloxy ou un cyano,

R₂₁ a l'une des significations données pour R₂₀ ou est un halogéno-alkyle en C₁-C₂₀, un alkyle en C₂-C₂₀ interrompu par -CO- ou un alkyle en C₁-C₁₂ substitué par -COOH ou -COOHR₂₃, où R₂₃ représente les alkyle en C₁-C₁₂,

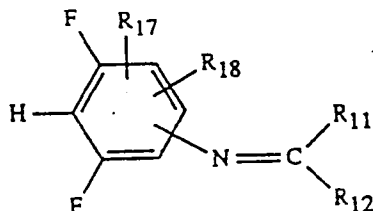
cycloalkyle en C₅-C₁₂, aryle en C₆-C₁₆ ou aralkyle en C₇-C₁₆ et, dans le cas où Y est -CO-, -CS- ou -SO₂-, peut aussi signifier -NR₂₄R₂₅, où R₂₄ et R₂₅ indépendamment l'un de l'autre ont l'une des significations données pour R₂₀, ou R₂₄ et R₂₅ ensemble signifient un alkylène en C₃-C₇, qui peut être interrompu par -O-, -S- ou -N(R₂₆)-, où R₂₆ signifie l'hydrogène, les alkyle en C₁-C₁₂, alcényle en C₃-C₁₂, aralkyle en C₇-C₁₂ ou alcanoyloxy en C₂-C₂₀, ou R₂₀ et R₂₁ ensemble représentent les alkylène en C₂-C₈ substitué par des halogène, alcoxy en C₁-C₄, allyloxy ou -NR₂₄R₂₅ ou alkylène en C₂-C₈ linéaire ou ramifié, ou représentent un radical bivalent de formule



ou -Y-R₂₁ représente R₂₀ à l'exception de l'hydrogène Y signifie un groupe -CO-, -CS-, -COO-, -SO₂- ou -Si(R₂₃)₂-, où R₂₃ a la signification donnée auparavant,

R₂₂ a l'une des significations données pour R₂₁, ou

R₂₂ et R₂₁ ensemble représentent les alcanediyle en C₁-C₈, alcènediyle en C₂-C₈, arènediyle en C₆-C₁₄, cycloalcanediyle en C₄-C₁₂, cycloalcènediyle en C₅-C₁₂, cycloalcadiènediyle en C₆-C₁₄, bicycloalcanediyle en C₇-C₂₀, bicycloalcène-diyle en C₇-C₂₀ ou alcanediyle en C₂-C₄ interrompu par -O-, -S- ou -N(R₂₆)-, ces radicaux étant non substitués ou substitués par un ou plusieurs substituants pris dans le groupe comportant des halogène, alcoxy en C₁-C₁₀, alkyle en C₁-C₂₀, alcényle en C₃-C₂₀ ou aryle en C₆-C₁₄, caractérisé en ce qu'on fait réagir 1 mole-équivalent d'un composé de formule (R₁)₂TiX₂, où R₁ a la signification donnée ci-dessus et X signifie Cl, Br ou J, et 2 moles-équivalents d'une azométhine de formule XII



XII

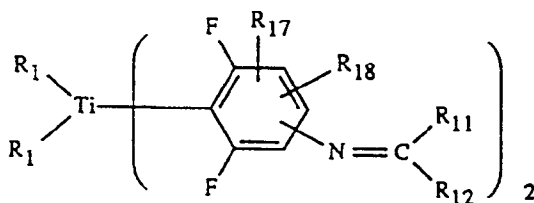
où

R₁₁ représente les alkyle en C₁-C₁₂ non substitué ou substitué par un halogène, par un alcoxy en C₁-C₁₂ ou par un dialkylamino en C₂-C₈, alcarylalkyle en C₈-C₂₀, alcaryle en C₇-C₂₀, aralkyle en C₇-C₂₀ ou aryle en C₆-C₁₄ non substitué ou substitué par des alcoxy en C₁-C₈, -(OCH₂CH₂)_p-O-(alkyle en C₁-C₁₂) avec p = 1-20, alkylthio en C₁-C₈, dialkylamino en C₂-C₈, halogène ou nitro,

R₁₂ est l'hydrogène ou a l'une des significations données pour R₁₁,

avec 2 à 2,5 moles-équivalents d'un amidure de lithium de formule LiN(R₁₅)(R₁₆) où

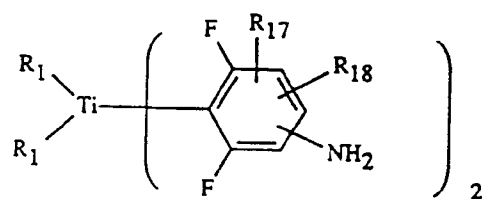
R₁₅ et R₁₆ sont définis comme dans la revendication 1, à une température de -30°C à 25°C dans un solvant inerte, en un titanocène de formule XIII



XIII

dans laquelle R₁₇, R₁₈, R₁₁ et R₁₂ ont la signification donnée ci-dessus, qu'on hydrolyse ce dernier et qu'on transforme éventuellement le produit NH₂ ainsi obtenu de formule

5



XIV

10

selon les méthodes d'alkylation et d'acylation connues, en composé de formule X.

15

20

25

30

35

40

45

50

55